


VETUS & NOVUM TESTAMENTUM
DEI SUB NUMINE VIGET
PRINCETON
UNIVERSITY
LIBRARY

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE.

BAND XXVII.

ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF.

NEUE FOLGE.

BAND XXVII.

DER GANZEN FOLGE ZWEIHUNDERT DREIUNDSECHZIGSTER.

UNTER MITWIRKUNG

DER PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT IN BERLIN

UND INSBESONDERE DES HERRN

H. VON HELMHOLTZ

HERAUSGEGEBEN VON

G. WIEDEMANN.

NEBST FÜNF FIGURENTAFELN.



LEIPZIG, 1886.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt.

Neue Folge. Band XXVII.

Erstes Heft.

Geschlossen am 15. December 1885.

Zweites Heft.

Geschlossen am 15. Januar 1886.

Drittes Heft.

Geschlossen am 15. Februar 1886.

Viertes Heft.

Geschlossen am 15. März 1886.

Nachweis zu den Figurentafeln.

1886. ANNALEN № 1.

DER PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Das electrochemische Aequivalent des Silbers; zugleich eine experimentelle Prüfung erdmagnetischer Intensitätsmessungen*[1]*;*

von Friedrich und Wilhelm Kohlrausch.

§ 1. Das in dieser Mittheilung verarbeitete Material setzt sich aus zwei Messungsreihen zusammen, die wir in den Jahren 1881 und 1883 ausführten. Die beiden Versuchsreihen sind ganz unabhängig voneinander. Die zweite von ihnen wurde veranlasst durch eine Schwierigkeit, die sich bei der ersten Messung zeigte, nämlich zu einem genau verbürgten Werth für das Trägheitsmoment eines Magnets zu gelangen. Diese Schwierigkeit wurde freilich später durch die von Hrn. Kreichgauer[2]) ausgeführte eingehende Untersuchung über die empirische Bestimmung von Trägheitsmomenten beseitigt. Mit Benutzung der Resultate von Kreichgauer führt auch unsere erste Messung zu einem Werthe des electrochemischen Aequivalents, der für sich hinreichend sicher steht; und von diesem Gesichtspunkte allein wird man die zweite Messung, die in der That zu fast genau dem gleichen Endresultat führt, kaum noch nothwendig finden.

Ausser der genauen Ermittelung des Weber'schen electrochemischen Aequivalents liegen aber bei näherer Betrachtung noch andere Fragen aus dem Gebiete der absoluten Messungen vor, zu deren Beantwortung gerade die so entstandene Vielseitigkeit unserer Messung beiträgt. Hierzu dürfen wir erstens eine einwurfsfreie exacte Vergleichung

1) Ein vorläufiger Bericht über die Arbeit wurde in den Sitzungsber. d. Phys.-med. Ges. zu Würzburg Jan. 1884 gegeben.

2) D. Kreichgauer, Wied. Ann. 25. p. 273. 1885.

verschiedener Methoden rechnen, um die für den Physiker bedeutendste erdmagnetische Constante, die Horizontalintensität, zu messen. Unseres Wissens liegt eine solche erfahrungsmässige Prüfung dieses wichtigen Punktes noch nicht vor, was sich nur aus der Umständlichkeit der Aufgabe erklären lässt. Ausser dem Gauss'schen Verfahren kamen dabei für uns zwei Methoden in Betracht, welche einer von uns kürzlich beschrieben hat.[1])

Zweitens waren uns neu construirte handliche Instrumente gegeben, um die Variationen der Stärke des Erdmagnetismus nach Ort und Zeit zu bestimmen, und es war wünschenswerth, an einem praktischen Ziele zu prüfen, wie weit diese Hülfsmittel ihrer Bestimmung genügen.

Ein schliesslicher, und zwar nicht der unbedeutendste Gesichtspunkt, der noch in Frage kommt, betrifft die Fehlergrenze, welche die absolute Strommessung auf electromagnetischem Wege zulässt. Von mancher Seite wurde die mögliche Leistungsfähigkeit dieser Messungen mit der Tangentenbussole nicht für eine sehr grosse gehalten, und zwar insofern mit einer gewissen Berechtigung, als der Beweis ihrer Genauigkeit niemals in ganz einwurfsfreier Weise erbracht worden war. Wenn nun auch eine andere Messungsmethode auf einem eleganten Wege seitdem, wie wir glauben, einwurfsfrei gemacht worden ist[2]), so scheint es uns, dass, neben den unbestreitbaren Vorzügen jener Methode, doch auch die Tangentenbussole ihre grossen Vortheile bewahrt. Das letztere Instrument deswegen auf seine Leistungsfähigkeit bei absoluten Messungen zu prüfen, ist an sich eine lohnende Aufgabe.

Wir glauben, unsere Zwecke erreicht zu haben. Der aus unserer Messung abgeleitete Werth des electrochemischen Aequivalents:

$$1{,}1183 \frac{\text{mg Silber}}{\text{sec Amp.}}$$

enthält sicher keinen Fehler, der $^1/_{1000}$ des Ganzen erreicht.

---

1) F. K., Gött. Nachr. 1881. p. 281 u. 1882. p. 84; Wied. Ann. **17.** p. 737. 1882. Letztere Veröffentlichung soll hier mit „l. c." citirt werden.

2) Lord Rayleigh, Phil. Trans. **2.** p. 411. 1884.

Die Prüfung der magnetischen Messungsmethoden hat überall zu einem befriedigenden Ergebniss geführt, und nach unserer Erfahrung darf man sagen, dass auch die absolute Messung der Stromstärke auf dem Gauss-Weber'schen magnetischen Wege unter Anwendung aller Sorgfalt zu einer Genauigkeit gebracht werden kann, die keinem anderen Verfahren nachstehen dürfte.

§ 2. Der gleichzeitig mit unserer Arbeit von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick[1]) gefundene Werth 1,1179 stimmt, wie schon letztere bemerken, mit dem unserigen sehr gut überein, was um so erfreulicher ist, als die Methoden durchaus verschieden waren. Hr. Mascart[2]) fand aus seiner Messung 1,1124, corrigirte diesen Werth dann aber auf 1,1156. Wir glauben nicht, dass die übrig bleibende Differenz auf einer Ungenauigkeit unseres Resultates beruhe.

§ 3. Wir werden die Ausführung der Arbeit ins Einzelne mittheilen. Einige allgemeine Bemerkungen mögen vorausgehen.

Die einfachste Methode, eine Stromstärke durch electromagnetische Fernwirkung absolut zu messen, liegt in der Vereinigung des Bifilargalvanometers mit der Tangentenbussole. Man kann sich hierbei nicht nur von dem Erdmagnetismus, sondern auch von der Windungsfläche des Bifilargalvanometers frei machen, wenn man als dasjenige Magnetometer, auf welches der Strom im Bifilarringe seine Fernwirkung ausübt, die Nadel der Tangentenbussole nimmt. Durch passende Stromwendung lässt sich hier alles Nebensächliche eliminiren. Leider aber scheint diese Methode, wenn man den Vortheil dünner Aufhängedrähte geniessen, und wenn man nicht zu lästigen Dimensionen der Instrumente greifen will, auf lange andauernde Ströme von der Stärke, welche für die voltametrische Messung geeignet ist, nicht wohl ohne störende Erwärmungen des Bifilargalvanometers anwendbar zu sein.

Demnach musste unser Verfahren darin bestehen, dass

1) Lord Rayleigh u. Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **2.** p. 411. 1884.

2) Mascart, Journ. de Phys. (2) **1.** p. 109. 1883 u. **3.** p. 283. 1884.

wir die erdmagnetische Horizontalcomponente für den Beobachtungsort in absolutem Maasse bestimmten und während der Messungen mit der Tangentenbussole ihre Variationen verfolgten.

§ 4. Als Beobachtungsraum war uns das sehr ruhig gelegene, eisenfreie Observatorium des physikalischen Instituts in Würzburg gegeben. Durch die Anwendung von Magneten von nur mässiger Stärke war es möglich, auf diesem Raum von etwa 30 qm alles für die magnetischen und electrischen Messungen Nothwendige zu vereinigen, wobei wir allerdings nicht leugnen wollen, dass eine grössere Fläche manche Erschwerung der Arbeit erspart haben würde.

Das Zusammenwirken zweier Beobachter war nothwendig, um die vielen ineinander greifenden Arbeiten, die grösstentheils auf einen kurzen Zeitraum zusammengedrängt werden mussten, mit der verlangten Genauigkeit auszuführen. Auch konnte nur die gegenseitige Controle bei den Einzelmessungen die Sicherheit bieten, dass keine Versehen vorkamen, von denen ein einziges die Arbeiten werthlos gemacht haben würde.

Auch die Rechnungen wurden alle mindestens doppelt geführt.

Zu den beiden Messungsreihen sind lauter verschiedene Instrumente zur Anwendung gekommen. Bei der ersten eine Tangentenbussole mit dickem Kupferringe und für den Erdmagnetismus das Gauss'sche und das von einem von uns beschriebene „bifilargalvanische" Verfahren (l. c.). Zur zweiten Messung diente eine neu construirte Tangentenbussole mit einem Kupferdraht auf einer abgedrehten Glasscheibe und das „bifilarmagnetische" Verfahren zur Bestimmung des Erdmagnetismus. Auch das bei der zweiten Bestimmung verwendete Magnetometer war ein von dem ersten in Anordnung und Material verschiedenes Instrument.

Die Instrumente stammten fast alle aus der mechanischen Werkstätte von E. Hartmann, damals in Würzburg.[1]) Die Bereitwilligkeit, mit welcher die Werkstätte

1) Jetzt Hartmann u. Braun in Bockenheim bei Frankfurt a. M.

uns während der Arbeiten jeden Augenblick zur Verfügung stand, müssen wir ausdrücklich anerkennen.

§ 5. Sollen wir über die Methoden und Instrumente nach unseren Erfahrungen ein vergleichendes Urtheil aussprechen, so geben wir unter den Tangentenbussolen derjenigen mit dem Drahte auf der abgedrehten Scheibe wegen ihrer principiellen Unveränderlichkeit den Vorzug. Man könnte ja mit Maxwell auch noch geltend machen, dass der dicke Ring, wenn auch sehr unwahrscheinlicher, aber doch nicht absolut unmöglicherWeise inhomogen sein könnte. Allein, wenn wir für unseren Ring selbst einen Unterschied von 10 Proc. der Leitungsfähigkeit der inneren gegen die äussere Hälfte annehmen wollten, so würde die Stromwirkung auf den Mittelpunkt nur um $^1/_{1000}$ geändert werden. Solche Unterschiede kommen aber im Kupfer doch niemals vor.

Unter den erdmagnetischen Methoden verläuft die „bifilargalvanische“ bei weitem am raschesten, was in jeder Beziehung vortheilhaft ist. Doch stört die hygroskopische Veränderlichkeit des Gewichtes (§ 27) und die Erwärmung des Drahtringes durch den Strom (§ 24) für gewöhnliche Zwecke etwas. Bei der „bifilarmagnetischen“ Methode ist höchstens die Zeit, welche bei dem Umlegen des Magnets verstreicht, unbequem, insofern sie für genaue Messungen die Beobachtung der Declinationsvariationen mit sich bringt. Sonst lässt dieses Verfahren nichts zu wünschen. Die meisten Umstände macht die Gauss'sche Methode.

Von den gewöhnlichen Magnetometern dürfte das „Elfenbeinmagnetometer“ (§ 17) das zweckmässigste sein. Jedenfalls ist es das einfachste.

Die Intensitätsvariometer haben sich beide recht gut bewährt. Wegen seiner Handlichkeit, der sehr einfachen Bestimmung der Empfindlichkeit, dann wegen der geringen Masse und daher der raschen Nachgiebigkeit gegen Temperaturschwankungen, wegen seiner äusserst geringen magnetischen Fernwirkung und endlich noch der Vielseitigkeit seiner Anwendung wird man dem Variometer mit den vier Ablenkungsstäben den Vorzug geben müssen. Als Instru-

ment für die örtlichen Variationen des Erdmagnetismus lässt dasselbe wohl nichts zu wünschen.

Die Normalmaasse. Massen-, Längen- und Zeitbestimmung.

§ 6. Als Grundlage für die Massen- und Längenmessung dienten ein Hundertgrammstück und ein in Centimeter, bez. Millimeter getheilter Meterstab mit Fehlertabelle auf $^1/_{200}$ mm, beide von der kaiserlichen Normalaichungscommission erhalten. Zum Schlusse der Arbeit wurde unserer Bitte entsprechend der Stab wieder verglichen und innerhalb $^1/_{24000}$ ungeändert befunden.

Zu feinen Längenmessungen diente ein Comparator, der aus einem Breithaupt'schen Kathetometermaassstab auf Silber in Millimeter getheilt hergestellt worden war, indem man das Fernrohr am Schlitten durch ein Mikroskop ersetzte. Glasscalen legt man am einfachsten direct auf das Normal auf und misst die Differenzen mit dem Comparator oder mit einem Mikroskop mit Ocularmikrometer.

Von der Zeit ist das electrochemische Aequivalent eigentlich unabhängig, da es eine Masse getheilt durch eine Electricitätsmenge, also, die letztere electromagnetisch gemessen, $= m^{1/2} l^{-1/2}$ ist. Nur insofern bei einem Theile der erdmagnetischen Messungen die Schwerbeschleunigung in die Rechnung eintritt, kommt das absolute Zeitmaass in Betracht. Das gebrauchte Chronometer von Lenbach in München wurde durch Hrn. Dr. Strecker mit der Sonne verglichen. Danach ging das Chronometer in einem Tage 5,6 Sec. nach, d. h. es war:

$$1^p \text{Chronometer} = 1 + 0{,}000\,065 \text{ Secunden},$$

wonach die Zeitbeobachtungen corrigirt worden sind.

Ueber die Wägungen ist nicht viel zu sagen. Es dienten zu denselben zwei Wagen von Rüprecht und Bunge mit zugehörigen Gewichtssätzen, die man nach dem Normal mit Fehlertabellen versehen hatte. Der, bei Silber gegen Messing geringe, Auftrieb in der Luft wurde natürlich berücksichtigt. Die Schwankungen von Luftdruck und Temperatur zwischen zwei Differenzwägungen waren stets zu unerheblich, um die Rechnung zu beeinflussen.

Die einmal vorkommende Wägung eines Magnets wurde hinreichend entfernt von den wenigen Eisentheilen der Wage ausgeführt und mit einer zweiten Wage controlirt.

Ueber die Silberniederschläge vgl. § 14.

Scalenabstände.

§ 7. Die Entfernungen der Spiegel von den Scalen betrugen nahe 3000, bez. 3050 mm. Dieselben wurden mit einem 4 m langen fichtenen Stab von 3,5 × 7 cm Querschnitt gemessen, den man hochkant und in zwei Querschnitten, je in $^1/_5$ von den Enden gestützt hinlegte. Der Stab trug an den geeigneten Stellen Millimetertheilungen, um mit dem Normal verglichen zu werden, und dann für die Scalenabstände zu dienen. Um wegen der wenn auch kleinen Veränderlichkeit der Holzlänge leicht öfters vergleichen zu können, war noch ein gläserner Zweimetermaassstab von Hartmann vorhanden, den man auf das Normal bezogen hatte, und mit welchem man den Holzstab durch Auflegen und Ablesen mit der Lupe auf $^1/_{20}$ mm sicher vergleichen konnte.

Die genaue Messung eines Scalenabstandes ist meistens etwas unbequem. Wir bedienten uns zur Ausführung derselben zweier verschiedener Verfahren.

1881 war der Holzstab über seinen Nullpunkt hinaus rückwärts durch eine kleine spiegelnde Millimetertheilung verlängert; auf die letztere projicirte man die Coconfaden der Magnetnadel. Vor der Scala andererseits wurde von der Theilung des Holzstabes herab ein Senkel aus einem feinen Seidenfaden gehängt, dessen kleiner gemessener Abstand von der Scala zu der Strecke des Maassstabes hinzugefügt wurde.

1883 gebrauchten wir ein Contactverfahren, welches wegen seiner Bequemlichkeit und Genauigkeit und der Einfachheit der Hülfsmittel empfohlen werden möge. Es wurden nämlich ausser dem langen Holzstabe zwei kleine gläserne Spiegeltheilungen in Millimetern angewandt, die auf der entgegengesetzten Seite zu Contactpunkten zugespitzt waren. Die Abstände dieser Spitzen von den Theilstrichen waren mit dem Comparator ermittelt worden. Die Spitzen wurden mit

der Scala, bez. dem Spiegel in Berührung gebracht, wobei man auch die letztgenannte Berührung durch das Spiegelbild genau controliren konnte, und nun senkelte man den Abstand der Theilungen von dem Holzstabe herunter ab, wie die Figur zeigt. Man konnte die Ablesungen leicht variiren, und die gemessenen Scalenabstände werden auf 0,1 mm genau verbürgt werden können.

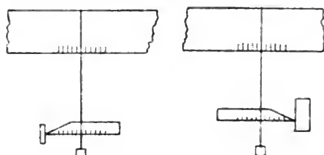


Fig. 1.

Die Geradheit der Scalen wurde mit einem gespannten feinen Faden controlirt, bez. eine Abweichung in Rechnung gesetzt.

Es ist kaum nöthig, zu erwähnen, dass von den von dem Licht durchlaufenen Glasdicken nur der 1,53. Theil zum Scalenabstand gerechnet wurde.

Die Spiegeldicke des absoluten Bifilarmagnetometers war nicht genau bekannt. Man bestimmte die optische Dicke direct, als die Hälfte der Verschiebung, die man einem Mikroskop ertheilen musste, um dasselbe von dem deutlichen Sehen eines Punktes der Vorderfläche auf dessen Spiegelbild an der Hinterfläche einzustellen, gleich 1,37 mm.

Die Neigung eines Spiegels, sowie auch seine Krümmung können unter Umständen einen merklichen Einfluss auf die Grösse der beobachteten Ausschläge haben, den man wohl in der Regel nicht beachtet. Wir haben diesen Einfluss in den Scalenabstand aufgenommen (§ 33. 34).

Scalenausschläge.

§ 8. Für die Scalenausschläge an den Tangentenbussolen wurde stets ein von Wiegand in Würzburg in Millimeter getheilter Glasstab benutzt, dessen grösste relative Theilfehler 0,06 mm betrugen. Dieselben wurden mittels Auflegen auf das Normal durch den Comparator bestimmt.

Zu den absoluten erdmagnetischen Messungen diente 1881 noch eine Zweimeterpapierscala auf Holz. Die Millimeter-

theilung war nach dem Aufziehen von Hartmann hergestellt worden. Ihre relativen Fehler betrugen weniger als 0,1 mm. Wegen der Unbequemlichkeit, die in dem von Zeit zu Zeit nothwendigen Nachmessen der Papierscala liegt, verwendeten wir 1883 nur noch Glasscalen von Wiegand.

Alle zur Beobachtung gekommenen Theilstriche der Scalen sind mit dem Normalmeter verglichen worden.

Die reducirten Scalenausschläge werden auf einige Hundertelmillimeter als sicher angenommen werden dürfen.

Instrumentelle magnetische Localeinflüsse.

§ 9. Auf diesen Punkt glauben wir grosses Gewicht legen zu sollen. Durch die allgemeine Verbreitung des Eisens liegt fast überall die Gefahr vor, dass Körper magnetisch oder wenigstens magnetisch erregbar sind. Deswegen müssen alle Gegenstände, die für absolute Messungen mit Hülfe des Magnetismus dienen und den Magnetnadeln nahe kommen, geprüft werden.[1])

Diese Forderung haben wir ohne Einschränkung erfüllt. Manches Material musste infolge dieser Prüfung verworfen werden. Metalle in der Nachbarschaft der Nadeln wurden überhaupt thunlichst vermieden, und wo man sie nicht umgehen konnte, wandte man electrolytisches Kupfer an. Insbesondere das Messing ist, in Bestätigung der früher gemachten Erfahrungen, ein bedenkliches Material. Uns sind Messingschräubchen vorgekommen von solchem Magnetismus,

1) Ein sehr empfindliches Lehrgeld hat der eine von uns in dieser Beziehung früher entrichtet. Die vor 15 Jahren ausgeführte sorgfältige Messung des electrochemischen Aequivalentes des Silbers erwies sich zum Schluss der Arbeit von sehr zweifelhaftem Werth, weil man versäumt hatte, sich rechtzeitig gegen magnetische Localeinflüsse zu sichern. Der Betrag der Abweichung des damals gewonnenen Resultates um ungefähr $1\frac{1}{2}$ Proc. beweist, wie vorsichtig man in dieser Beziehung sein muss. (F. K., Pogg. Ann. **149.** p. 170. 1873.) Ohne Vortheile war dieser frühere Versuch für uns übrigens auch abgesehen von diesem Lehrgelde insofern nicht, als die damals gemachten anderweitigen Erfahrungen eine gute Unterlage für die jetzigen Bestimmungen abgaben. Dazu dürfen wir auch die Anwendung des Silbers für die Electrolyse rechnen, welches Material sich damals gut bewährt hatte.

dass sie an einem Magnet haften blieben. Im Gegensatz dazu zeigten andere Messingstücke sich merklich unwirksam, ja sogar wohl schwach diamagnetisch.

Electrolytisches Kupfer äusserte meist eine sehr schwache Wirkung, die nach Umständen eine Spur Magnetismus oder Diamagnetismus bedeutete. Doch kommen nach der Verarbeitung auch wohl stärkere Wirkungen vor.

Was andere Gegenstände betrifft, so wollen wir Bekleidungsgegenstände, z. B. Halsbinden und Knöpfe, auch moderne Notizbücher nur kurz erwähnen. Aber auch Gegenstände, von denen man es kaum erwartet, wie Papierwaaren, erwiesen sich magnetisch. Meistens sind Papier und Holz begreiflich harmloser Natur. Elfenbein, Horn, in geringem Grade wohl auch Holz, in stärkerem Marmor, erwiesen sich in der Regel schwach diamagnetisch.[1]) Dass Gläser wohl eine schwache Anziehung zeigten, kann von electrischen Kräften herrühren.

Zur Prüfung diente meistens ein erdmagnetisches Bifilarvariometer[2]), welches so gestellt wurde, dass der eine Pol seines kräftigen Magnets einer dünnen Glasdeckplatte sehr nahe kam. Die zu untersuchenden Körper wurden diesem Pole bis auf etwa 3 mm nahe gebracht. Die Empfindlichkeit des Instrumentes war so gross, dass z. B. ein Stäbchen feinsten Eisendrahtes von 1 mm Länge und 0,05 mg Masse 50^p Ablenkung bewirkte.

§ 10. Bei dieser Verbreitung des Magnetismus und Diamagnetismus erscheint der völlige Ausschluss von Localeinflüssen fast unmöglich. Es kam also darauf an, dieselben auf einen unschädlichen Betrag herabzudrücken. Nun werden die Magnetismen in den genannten Materialien jedenfalls erst durch äussere Kräfte erregt, und die Einflüsse wachsen deswegen mit der Stärke der Magnetnadeln. Dies veranlasste dann dazu, nicht zu starken Magnetismus anzuwenden. Die grössten Stäbe hatten eine Länge von 16 cm. In den Unifilarmagnetometern, denen man keine zu grosse Lufträume

1) Auch der blosse Finger stösst in der Regel ein wenig ab.

2) F. K., Wied. Ann. 15. p. 534. 1882.

geben wird, haben wir theilweise ganz schwache Nadeln ($M = 6$ [cm, g]) gebraucht. Selbst hier sind aber Localeinflüsse nicht vollständig weggefallen, wenn sie auch sehr klein waren.

§ 11. Diese Magnetometer wurden zur Ermittelung ihres Localeinflusses auf eine Alhidade gesetzt und mit derselben um gemessene Winkel nach links und rechts gedreht, während man die Spiegeleinstellung beobachtete. Die aus der Fadentorsion hervorgehende Ablenkung wurde natürlich in Rechnung gesetzt.

Dabei fand sich an dem 1881 gebrauchten Magnetometer kein merklicher Localeinfluss. Der gefundene Betrag von 0,00002, der im Resultat nur einen Fehler 0,00001 hervorbringen würde, kann von Beobachtungsfehlern herrühren.

Das 1883 gebrauchte „Elfenbeinmagnetometer“ (§ 17) dagegen gab eine deutliche Wirkung, und zwar in dem Sinne, dass die Nadel sich der Drehung des Instrumentes entgegendrehte. Es sind also an diesem Magnetometer die Ablenkungen infolge der eigenen Localwirkung zu gross gefunden worden. Die Ablenkung der Nadel erschien bis zu Drehungswinkeln von 10^0 den letzteren nahe proportional. Man fand das Verhältniss beider Drehungen im Mittel aus mehreren Beobachtungsreihen für Winkel von:

	2,5	5	10°
gleich	0,00050	0,00053	0,00051.

Bei dieser Constanz des Verhältnisses dürfen wir den Einfluss in die Rechnung einführen, indem wir das magnetische Feld im Magnetometer im Verhältniss:

1,00052

kleiner annehmen, als es an demselben Orte ohne das Instrument sein würde. (Im Resultat für den Erdmagnetismus H gibt das eine Correction $\Delta H/H = -0,00026$.)

Die Glastangentenbussole (1883) lieferte auch eine aber viel kleinere Einwirkung von gleichem Sinne, wie oben beschrieben, nämlich ein Verhältniss von 0,00005. Im Verhältniss:

1,00005

ist also in diesem Instrument das magnetische Feld verkleinert.

Woher diese Einflüsse stammen, insbesondere warum der eine soviel mal grösser ist, als der andere, ob Magnetismus, Diamagnetismus oder Electricität im Spiele ist, wollen wir nicht entscheiden. Für uns genügt hier, dass sie klein sind und hinreichend genau eliminirt werden.

Locale Variationen des Erdmagnetismus.

§. 12. Das magnetische Feld der verschiedenen Aufstellungspunkte unserer absoluten Messinstrumente wurde mit Hülfe des von einem von uns beschriebenen „Localvariometers mit vier Ablenkungsstäben“[1]) verglichen. Es zeigte sich dabei, dass diese Beobachtungen mit einiger Umsicht leicht bis auf weniger als $^1/_{10000}$ genaue Werte ergeben. Man wechselt mit den Beobachtungen an beiden Punkten in gleichen Zeitintervallen ab und behandelt das Instrument möglichst gleichmässig. Bei dem Drehen wird der Rahmen wegen der möglichen Erwärmung durch die Hand nur mit Handschuhen angefasst. Die zeitlichen Variationen des Erdmagnetismus wurden mittelst eines zweiten Instrumentes eliminirt.

Eine von Hrn. Kreichgauer ausgeführte Vergleichung des südlichen Platzes für das Unifilarmagnetometer mit demjenigen des absoluten Bifilarmagnetometers am 8. Dec. 1883 möge als Beispiel hier Platz finden. n, bez. n' sind die Unterschiede der beiden Einstellungen der Nadel, wenn man den Rahmen mit den Ablenkungsstäben umlegte, für den Bifilar-, bez. den Unifilarplatz, corrigirt wegen der (sehr kleinen) zeitlichen Schwankungen. Man combinirt mit einer Beobachtung das Mittel aus der vorhergehenden und der folgenden am anderen Platz; diese Mittel sind eingeklammert. Multiplicirt man die Differenz $n' - n$ mit dem Reductionsfactor des In-

1) F. K., Wied. Ann. **19.** p. 130. 1883. Wiedemann, Electr. **4.** p. 915. 1885. Die Zugaben, welche G. Wiedemann an dem Instrumente angebracht hat, bezwecken eine Erleichterung der richtigen Aufstellung. Nothwendig sind dieselben aber nicht gerade, denn nach der l. c. gegebenen Anweisung ist die genügend orientirte Aufstellung auch ohne diese Hülfsmittel in kürzester Zeit ausführbar. Es kommt wesentlich nur darauf an, dass das Variometer an beiden Punkten gleich gerichtet ist.

strumentes 0,00032, so erhält man die relative Differenz der beiden magnetischen Felder $(H' - H)/H$.

Nr.	n'	n	$n' - n$	$\frac{H' - H}{H}$
1.	−23,53	—	—	—
2.	(−23,31)	−23,13	−0,18	−0,00006
3.	−23,10	(−23,07)	−0,03	−0,00001
4.	(−23,15)	−23,02	−0,13	−0,00004
5.	−23,21	(−22,97)	−0,24	−0,00008
6.	. . . . .	−22,92		
			Mittel	−0,00005

Auf den Ort, an welchem 1881 das absolute Bifilargalvanometer und die Gauss'schen Instrumente, 1883 das absolute Bifilarmagnometer aufgestellt waren, wir wollen ihn P nennen, sollen die Ueberschüssse $\Delta H/H$ des Erdmagnetismus an den anderen Beobachtungspunkten bezogen werden.

1881. Die bifilargalvanische Methode benutzte ausser dem Punkte P zwei seitliche Punkte, an denen das Unifilarmagnetometer aufgestellt wurde. Es wurde für diese gefunden $\Delta H/H = -0{,}00001$, bez. $+0{,}00005$, im Mittel also $+0{,}00002$. Die absolute Intensität H, welche durch die Beobachtung als das Mittel für das Bifilargalvanometer und das Magnetometer gefunden wird, ist also zunächst um $0{,}00001 \,.\, H$ zu vermindern, um für den Ort P zu gelten.

Am Orte der Tangentenbussole wurde ferner $\Delta H/H = -0{,}00035$ gefunden.

Ausserdem übte das Bifilarvariometer einen verstärkenden Localeinfluss aus, der am Orte der Tangentenbussole um 0,00003 kleiner war, als im Mittel auf die Instrumente für den Erdmagnetismus (§. 13).

Es ist also die Horizontalintensität am Orte der Tangentenbussole um $(-0{,}00001 - 0{,}00035 - 0{,}00003)\,H$:

$$= -0{,}00039 \,.\, H$$

grösser als die durch die Beobachtung gefundene.

Fast ebenso gross ist die Correction des nach der Gauss'schen Methode gefundenen Resultates. Der Einfluss des Bifilarvariometers war für die Tangentenbussole um 0,00004 kleiner als für die erdmagnetischen Instrumente. Die Correction beträgt also $(-0{,}00035 - 0{,}00004)\,H$

$$= -0{,}00039 \,.\, H.$$

1883. An den Orten des Unifilarmagnetometers wurde $\Delta H/H = -0{,}00005$, bez. $+0{,}00004$ gefunden. Hierzu der Eigeneinfluss des Unifilars (§. 11) gleich $-0{,}00052$ gibt $-0{,}00057$, bez. $-0{,}00048$, im Mittel also $-0{,}00052$; also wird die relative Correction des gefundenen H auf den Ort P gleich $+0{,}00026$. Hierzu kommt eine kleine Correction wegen eines bei den erdmagnetischen Bestimmungen aufgestellten Declinationsvariometers $= -0{,}00002$, zusammen also $+0{,}00024$.

Die Tangentenbussole hatte $\Delta H/H = -0{,}00043$, ferner war 1881 der bei der damaligen Stellung des Bifilarvariometers abschwächende Einfluss des letzteren für die Tangentenbussole um 0,00004 kleiner als für die erdmagnetischen Instrumente, und endlich kommt für den Instrumentaleinfluss der Tangentenbussole selbst (§. 11) $-0{,}00005$. Dies ergibt zusammen eine Correction des durch Beobachtung gefundenen H um $(+0{,}00024 - 0{,}00043 + 0{,}00004 - 0{,}00005)\,H$, gleich:

$$-0{,}00020 \,.\, H.$$

Zeitliche erdmagnetische Variationen.

§. 13. 1881 diente hierzu das „transportable Bifilarmagnetometer“,[1]) aufgestellt auf einer eingemauerten Steinconsole. Die messingenen Aufhängedrähte sind $^1/_{20}$ mm dick. Der Magnetstab war vor der Aufstellung 30 mal von 10° auf 50° erwärmt worden. Wachsende Ablesung bedeutete abnehmenden Erdmagnetismus.

Um die Unveränderlichkeit in der Stellung des Instrumentes zu controliren, wurde der feste Spiegel am Aufhängerohr gebraucht. Man drehte das Ablesefernrohr dabei mit der Schraubeneinstellung um seine Horizontalaxe, bis das Bild der Scala im Gesichtsfelde dieses Controlspiegels erschien. Die stets sehr kleinen Correctionen sind unten überall in Rechnung gesetzt.

Der in Theilen des Erdmagnetismus ausgedrückte Werth ε eines Scalentheiles der 2 mm-Scala in 2715 mm Abstand ergab sich[2]) aus dem Torsionswinkel 40,1° gleich $-0{,}000437^0$,

1) F. K., Wied. Ann. 15. p. 334. 1882.
2) F. K., Leitfaden d. prakt. Physik. 5. Aufl. p. 194. 1884.

aus der Ablenkung durch einen fernen Magnet gleich — 0,000 429, im Mittel also:

$$\varepsilon = -0{,}000433,$$

oder für 1 Scalentheil $\Delta H = -0{,}000\,433 \,.\, 0{,}194$:

$$\Delta H = -0{,}000\,084 \text{ [cm, g]}.$$

Der Temperaturcoëfficient des Magnets wurde nach der Weber'schen Compensationsmethode bestimmt zu 0,000 331. Hr. Strouhal fand für denselben Stab 0,000 356; im Mittel 0,000 343. Hierzu kommt der Ausdehnungscoëfficient des Messings 0,000 019, also zusammen 0,000 362. + 1° Temperatur entsprach also einer zunehmenden Einstellung an der Scala um 0,000 362 : 0,000 433 gleich:

0,84 Scalentheile.

Man reducirte alle Ablesungen auf 12°.

Der Erdmagnetismus war sehr ruhig, die Aenderungen erfolgten langsam und gleichmässig, und es genügte also, in regelmässigen Zeitintervallen abzulesen. Die grösste Schwankung betrug 6 Scalenth. oder $\Delta H/H = 0{,}0026$.

1883. 1. Das eben beschriebene Instrument war nur insofern abgeändert, als eine 1 mm-Scala gebraucht wurde, ferner dem zunehmenden Erdmagnetismus wachsende Scalentheile entsprachen, und als endlich nach den inzwischen von Strouhal und Barus gemachten Erfahrungen der Magnetstab länger gekocht worden war, wodurch der Temperaturcoëfficient freilich etwas vergrössert wird. Bei einem Torsionswinkel 44,7° und dem Scalenabstande 2316 mm ist der Scalenwerth:

$$= +0{,}000\,218 \,.\, H = +0{,}000\,0423.$$

Alle Ablesungen wurden auf 14,0 reducirt. Der Temperaturcoëfficient des Instruments wurde durch Beobachtung im kalten und warmen Zimmer und nach der Weber'schen Methode gleich 0,00052 gefunden; also bedeutet 1° Temperaturwachsthum eine Aenderung der Einstellung um:

— 2,39 Scalenth.

Der Magnet hatte den Magnetismus $M = 1950$[cm, g]. Die nördliche Componente seines Localeinflusses auf die absoluten Instrumente, von denen er mindestens 400 cm abstand, betrug höchstens 0,0001 . H. Der Einfluss ist nach

der Formel $k = {}^3/_2\, M/a^3 . \sin 2\varphi$ in Rechnung gesetzt worden, wo a den Abstand, φ den Winkel bedeutet, den die Verbindungslinie mit der Ostwestrichtung bildet.

2. Ausser dem Bifilarvariometer wurde 1883 ein Ablenkungsvariometer[1]) aufgestellt, dasselbe Instrument, welches eben auch für die Localvariationen gebraucht wurde (§. 12). Das Ablesefernrohr ist am Instrumente befestigt. Bei einem Scalenabstand von 506 Scalentheilen und einem Richtungswinkel von 33,0⁰ entsprach einem Scalentheil die relative Aenderung des Erdmagnetismus tg 33⁰ : 1012 = + 0,000 641, oder:

$$\Delta H = + 0{,}000\,641 . 0{,}194 = + 0{,}000\,124.$$

Der Temperaturcoëfficient wurde, zusammen mit Hrn. Strecker, im kalten und warmen Zimmer zweimal bestimmt und gleich 0,000 981, bez. 0,000 978, im Mittel = 0,000 980 gefunden. + 1⁰ Temperatur bewirkt also die Zunahme der Einstellung um: + 1,53 Scalenth.

Man reducirte auch hier auf 14⁰.

Die erdmagnetischen Schwankungen waren beträchtlicher als 1881. Sie beliefen sich im Maximum auf $\Delta H/H = 0{,}0057$. Auch während einzelner Beobachtungssätze, z. B. während der zweiten absoluten Bestimmung von H, waren fortwährend Schwankungen zu verzeichnen, sodass man die Variationsinstrumente zu jeder einzelnen Beobachtung ablesen musste.

Die Temperatur änderte sich nur wenig, nämlich 1881 zwischen 11,6 und 13,7⁰, und 1883 zwischen 13,7 und 15,4⁰. In den Mittelwerthen würden sich die Temperatureinflüsse auch ohne Correction fast herausheben.

Voltameter.

§. 14. Die Silberlösungen wurden aus Höllenstein, von Rössler in Frankfurt a. M. oder von Morelli in Würzburg bezogen, in reinem Wasser bereitet. Verunreinigungen der Salze liessen sich nicht nachweisen. Die Anoden bestanden aus reinem Silber. Auch am Schluss der Versuche trat bei Uebersättigung mit Ammoniak vollkommene Lösung des anfänglichen Niederschlags ohne blaue Farbe ein.

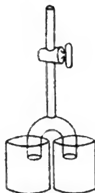
1) F. K., Wied. Ann. **15.** p. 545. 1882; s. auch **19.** p. 130. 1883.

Tiegelvoltameter (Fig. 2). Das eine Voltameter hatte die von Poggendorff gegebene Form. Die Kathode wurde von einem Platintiegel mit etwa 20 qcm wirksamer Oberfläche gebildet. (Ein schon oft für voltametrische Zwecke gebrauchter Silbertiegel gab keine constanten Wägungsresultate. Wiederholtes Auswaschen liess immer noch eine Abnahme des Gewichts wahrnehmen.) Der Tiegel stand in einem cylindrisch gebogenen Platinblech, welches mit einer Stromklemme versehen war. Die Abwesenheit eines Nebenschlusses in dem Holzboden wurde mit einem sehr empfindlichen Galvanometer nachgewiesen.


Fig. 2.

Um das Herunterfallen von Theilen der durch den Strom gelockerten und mit Sauerstoffverbindungen bedeckten Anode zu vermeiden, wird letztere gewöhnlich mit Fliesspapier oder losem Zeugstoff umgeben. Wir wünschten, organische Stoffe von der Silberlösung fernzuhalten und hängten deswegen in den Tiegel unter die Anode ein Glasschälchen, welches mit drei angeblasenen gebogenen Glasfäden von dem Tiegelrande getragen wurde. Diese Vorrichtung bewährte sich sehr gut.

Hebervoltameter (Fig. 3). Ein Silberblech von etwa 10 qcm wirksamer Fläche als Kathode, von einem federnden Platinblech getragen, tauchte in die Silberlösung in einem kleinen Becherglase. Die Silberanode stand in etwa 3 cm Abstand im gleichen Glase. Aber schon den zweiten Versuch musste man ausschliessen, weil sich auf dem Boden des Glases kleine Körner vorfanden, von denen man nicht wusste, ob sie von der Anode oder der Kathode stammen (1881, Versuch Nr. 2). Zunächst wurden nun zwei Gläser mit überbrückendem, 15 mm weitem, möglichst kurzem Heberrohr gebraucht; mittelst eines Saugrohres mit Hahn füllte man den Heber. Dies ist wohl die sauberste Anordnung, allein die Widerstandsänderung durch die Stromwärme bewirkt unter gewöhnlichen Verhältnissen anfangs ein rasches Anwachsen des Stroms. Durch die Anwendung starker Säulen


Fig. 3.

(25 Volt) und einen Widerstandsballast (100 S.-E.) liess die Aenderung sich aber hinreichend einschränken.

Becherglasvoltameter (Fig. 4). Schliesslich kamen wir auf ein einziges Becherglas zurück, aber mit einem halbkreisförmigen gestielten Glasschälchen, in welchem die Kathode stand. Man hob Kathode und Schälchen zugleich heraus.



Fig. 4.

Die Voltameter wurden folgendermassen behandelt. Vor dem Versuch wurde ein frischer Silberniederschlag gegeben, wenn er nicht schon vorhanden war, um bei der Differenzwägung zwei gleiche Oberflächen zu haben. Von Zeit zu Zeit kratzte man die Niederschläge ab.

Nach dem Versuch wurde erst kalt, dann heiss ausgewaschen, bis das erkaltete Waschwasser mit Salzsäure keine Trübung mehr gab. Es genügten zu dem Zweck stets wenige Waschungen. Dabei stand die Kathode aus Silberblech in einem kleinen Becherglase, um abfallende Körnchen eventuell nicht zu verlieren. Das Blech wurde dann im Luftbade bei etwa 150° getrocknet, der Tiegel unter den üblichen Vorsichtsmaassregeln über der Flamme.

Etwa 10 Minuten nach dem Erkalten war das anfangs etwas zunehmende Gewicht merklich constant geworden. Doch wartete man mit der endgültigen Wägung noch etwas länger. Das Gewicht hielt sich dann sehr constant. Z. B. fand man die Blechelectrode, die schnell abkühlte, an der Bunge'schen sehr empfindlichen Wage nach dem heissen, wiederholten Auskochen und Erhitzen:

4	6	10 min;	nochmals:	6	18	23 min;
3,13595	609	613 g;		3,13610	613	613 g.

Auch von einem zum anderen Tage traten keine Differenzen von 0,1 mg ein.

Absichtlich wandten wir verschiedene Lösungen an. Einflüsse derselben liessen sich nicht constatiren. Nur einmal (1883 Versuch Nr. 4) schien es zuerst so, indem bei dem Gebrauch einer 50procentigen Lösung von krystallisirtem Silbernitrat im Tiegel daselbst zuerst ein etwa 3 mg grösserer Niederschlag gefunden wurde. Es zeigte sich aber

gleich, dass etwas nicht in Ordnung war. Denn zunächst nahm, was sonst niemals vorkam, das Tiegelgewicht nach weiterem Auskochen um 0,6 mg ab, und das Waschwasser hatte eine grünlich gelbe Färbung. Es gab mit Salzsäure keinen Niederschlag, aber beim Eindampfen einen wenig bräunlichen Rückstand. Die Originallösung, mit Ammoniak versetzt, gab den braunen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag. Letztere Lösung war gelblich.

In dem Vorrath von krystallisirtem Silbernitrat liess sich später im hiesigen chemischen Laboratorium ein fremder Stoff nicht nachweisen. Als ferner vergleichende Bestimmungen der electrischen Niederschläge aus Lösungen von diesem Salz und von Höllenstein gemacht wurden, fanden sich auch keine auffälligen Differenzen mehr.

Es musste also irgend eine unaufgeklärte Verunreinigung in der betreffenden Lösung gewesen sein. Wir haben diesen einen Niederschlag von der Berechnung ausgeschlossen.

§ 15. 1881. Tangentenbussole mit dickem Kupferringe.

Das Instrument wurde schon früher beschrieben.[1]) Der Stromring besteht aus einem abgedrehten Kupferstreifen mit rechteckigem Querschnitt von der Dicke $h = 0{,}41$ cm und der Breite $b = 0{,}86$ cm. Der Durchmesser beträgt beiläufig 40 cm. Der Ring ist durch ein hölzernes Dreieck versteift.

Das zugehörige Magnetometer[2]) hat einen magnetisirten Stahlspiegel an einem 14 cm langen Coconfaden mit Torsionskreis und ist mit einem Töpler'schen Dämpfungsflügel aus Seidenpapier in leichtem Metallrahmen versehen.

Messung des Halbmessers. Diese Messung geschieht mit dem Comparator, zu welchem Zwecke der Ring mit der Holzversteifung abgenommen und horizontal gelegt wird. Es ist nicht zu vermeiden, dass die auf der Drehbank hergestellte Kreisgestalt des Ringes bei dem Loskitten von der Unterlage und bei der Verbindung mit dem Holzdreieck ein wenig beeinträchtigt worden sei. Es wurden deswegen sechs verschiedene Durchmesser bestimmt.

1) F. K., Wied. Ann. 15. p. 552 u. Fig. 1 Taf. 8. 1882.
2) ib. p. 550 u. Fig. 1 Taf. 8.

Die Ränder des Ringes waren scharf abgedreht; wie der Erfolg zeigte, würde es genügt haben, auf die Ränder einzustellen. Vorzuziehen ist indessen ein Contactmessungsverfahren, welches folgendermassen einfach hergestellt wurde. (Fig. 5.)



Fig. 5.

Ein Stückchen Stahlblech wurde mit einer rechtwinkligen Einfeilung versehen, deren verticale Seite schwach convex war, während die horizontale Seite einen kleinen, scharfen Zahn als Reisser trägt. Mit dem letzteren zieht man an den zu messenden Stellen der ebenen Ringfläche einen mit der Peripherie parallelen kleinen Strich auf dem Kupfer, indem man die benachbarte convexe Seite des Ausschnittes an die eine Cylinderfläche des Ringes andrückt. Dies thut man an den Enden eines Durchmessers von innen und von aussen und erhält so Paare von Strichen, die von der Innen- und Aussenfläche des Ringes gleich weit abstehen.

Damit die Richtung des Bleches bei dem Ziehen des Striches eine genau radiale ist, befindet dasselbe sich an einem Holzstabe, der mit einem Schlitz am anderen Ende über einen im Mittelpunkte des Ringes angebrachten Zapfen greift. Nachdem die inneren Marken gezogen sind, wird das Blech umgekehrt an diesem Stabe befestigt und die äussere Reihe von Marken gerissen.

Es wurden zur Controle je zwei Paare von solchen Marken gezogen.

Dasselbe geschah dann auf der Hinterfläche des Ringes.

So erhielt man für jeden Durchmesser sechs Messungen, aus denen die Mittelwerthe sich ergaben (für 16°):

Durchmesser Nr.	1	2	3	4	5	6
$2R$ =	40,286	40,266	40,300	40,296	40,297	40,297 cm

Die einzelnen Gruppen der Messungen liefern je die Mittelwerthe:

	Ränder	äussere Marken	innere Marken
vorn	40,294	40,294	40,293 cm
hinten	288	287	286 „
Mittel	291	291	289 „

Der Unterschied von 0,007 cm des Durchmessers, wenn er vorn und hinten gemessen wird, rührt offenbar davon her, dass der Ring nicht ganz genau senkrecht abgestochen war. Der Einfluss hebt sich natürlich bei der Mittelnahme heraus. Im übrigen betragen die Abweichungen der verschiedenen Resultate voneinander nur 0,002 cm oder $^1/_{20000}$ des Ganzen.

Reduciren wir zugleich auf unsere Beobachtungstemperatur 13°, so wird der mittlere Halbmesser der Tangentenbussole: $R = 20{,}1440$ cm.

Reductionsfactor. Der Strom i in einem Kreisringe von rechteckigem Querschnitt mit der Dicke h und der Breite b übt auf den Magnetpol 1 im Mittelpunkt die Kraft aus[1]):

$$i \cdot \frac{2\pi}{R}\left(1 + \frac{1}{6}\frac{h^2}{R^2} - \frac{1}{8}\frac{b^2}{R^2}\right).$$

Der Ring ist aufgeschnitten, an dieser Stelle wieder fest verbunden und hat Zuleitungsstücke; die hieraus stammende Correction besteht in einer Verminderung der obigen Kraft um:

$$i\frac{al}{R^2}\frac{R + \frac{1}{2}l}{(R + l)^2},$$

wo l die Länge der Zuleiter, a den Abstand ihrer Mittellinie voneinander bedeutet.

Von den Enden der geradlinigen Zuleitungsstücke an bestehen die Verbindungen aus zwei gleichmässig um einander gewundenen besponnenen Drähten (Fig. 6), von deren Wirkungslosigkeit auf die Nadel man sich durch Versuche mit starken Strömen überzeugte. Die vollkommene Isolation wurde mit einem empfindlichen Galvanometer constatirt.

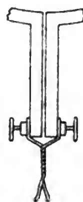


Fig. 6.

Nadellänge. Der Magnet bestand aus einem kreisförmigen Stahlspiegel vom Durch-

1) Gleichmässige Ausfüllung des Querschnittes durch den Strom ergibt $^1/_{12}\, h^2/R^2$. Die Stromdichtigkeit ist hier aber dem Halbmesser des Ringelementes umgekehrt proportional.

messer δ. Nach den mit Hallock ausgeführten Versuchen[1]), die sich eben auf diese Stahlscheibe bezogen, ist hier als äquivalente Nadellänge einzusetzen $2\varrho = 0{,}80 . \delta$, d. h. der Correctionsfactor wegen der Nadellänge für die Kraft des Stromes beträgt:

$$1 + \tfrac{3}{4}\frac{\varrho^2}{R^2} = 1 + 0{,}12\frac{\delta^2}{R^2}.$$

Die Correction wegen des Heraustretens der Nadel aus der mittleren Stromebene ist sehr klein. Es genügt, sie für den Fall einer gleichmässigen Magnetisirung der Scheibe vom Durchmesser 2ϱ zu berechnen. Für einen Ablenkungswinkel ω entsteht dann der Correctionsfactor:

$$1 - \tfrac{45}{16}\frac{\varrho^2}{R^2}\sin^2\omega = 1 - 0{,}45\frac{\delta^2}{R^2}\sin^2\omega.$$

Im ganzen also beträgt das Drehungsmoment des Stromes i auf die Nadel vom Magnetismus M:

$$iM\frac{2\pi}{R}\left(1 + \tfrac{1}{6}\frac{h^2}{R^2} - \tfrac{1}{8}\frac{b^2}{R^2} - \frac{al}{2\pi R}\,\frac{R + \frac{1}{2}l}{(R+l)^2}\right.$$
$$\left. + 0{,}12\frac{\delta^2}{R^2}\right)\cos\omega\left(1 - 0{,}45\frac{\delta^2}{R^2}\sin^2\omega\right).$$

Die gemessenen Grössen $R = 20{,}1440$, $h = 0{,}41$, $b = 0{,}86$, $l = 13$, $a = 0{,}52$, $d = 2{,}08$ cm eingesetzt, wird der Correctionsfactor in der Klammer:

$$1 + 0{,}00007 - 0{,}00023 - 0{,}00129 + 0{,}00128 = 0{,}99983,$$

und das Drehungsmoment wird:

$$\frac{iM}{3{,}20656}\cos\omega\,(1 - 0{,}0048\sin^2\omega).$$

Das Correctionsglied in der Klammer wurde bei unseren Versuchen höchstens $= 0{,}000\,013$. Man hat die erforderliche Correction bei den Versuchen in ω aufgenommen.

Bedeutet endlich H die erdmagnetische Horizontalintensität, i und Θ den Torsionscoëfficienten, so ist das die Nadel zurücktreibende Drehungsmoment gleich:

$$MH(1 + \Theta)\sin\omega.$$

Es war: $\Theta = 0{,}00021.$

---

1) F. K. u. Hallock, Gött. Nachr. 1883. p. 401; Wied. Ann. 22. p. 411. 1884.

Aus der bei 13° gemessenen Ablenkung ω der Nadel erhält man schliesslich die Stromstärke i:

$$i = 3{,}20724\, H \operatorname{tg} \omega\, (1 + 0{,}0048 \sin^2 \omega).$$

§ 16. **Tangentenbussole 1883.** (Fig. 7 u. 8.)

Da die hier gebrauchten Ströme nicht etwa einen dicken Leiter verlangen, so genügt ein einfacher Kupferdraht, wenn

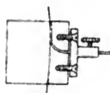


Fig. 8.

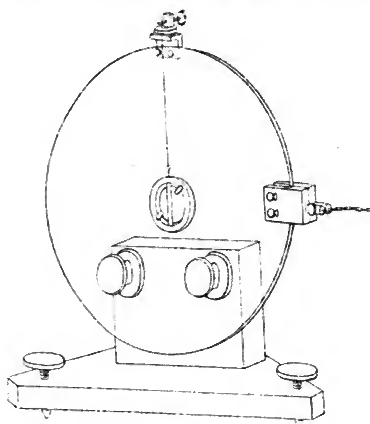


Fig. 7.

er eine constante Gestalt hat. Die folgende Construction einer Tangentenbussole hat sich sehr gut bewährt.

Eine Glasscheibe von 8 mm Dicke wurde auf einen Halbmesser von etwa 20 cm rund gedreht und auf der abgedrehten Fläche mit einer (sehr flachen) Rinne versehen. Zwei Backen aus Hartkautschuk (Fig. 8), die mittelst zweier kupferner Muttern an der zu diesem Zwecke durchbohrten Scheibe befestigt sind, lassen zwischen sich einen Gang, um die Drahtenden durchzuführen. Sie sind so abgerundet ausgefeilt, dass die Drahtenden nach ihrer Durchführung unter den Bodenplatten von kupfernen Zuleitungsklemmen mit einer Flachzange angespannt werden können. Während dieser Operation liess man den auf die Peripherie der Scheibe aufgezogenen, 0,058 cm dicken Kupferdraht von einem kräftigen Strom erwärmen, sodass der Draht sich nach dem Erkalten fest anlegte. Er wurde dabei überall in die Mitte der flachen Rinne gebracht.

Die Mitte der Scheibe ist zu einem Durchmesser von 5,8 cm kreisförmig ausgebohrt und trägt in dieser Durchbohrung einen aus zwei Theilen bestehenden kleinen Schutzkasten aus Elfenbein.[1]) Der eine Theil ist in die Scheibe eingekittet, der andere wird nach dem Einführen der Magnetnadel mit kleinen Elfenbeinmuttern an ersterem befestigt. Zwei Glasdeckel schliessen die mit einem ebenen Falz versehenen Oeffnungen. In der kreisförmigen Durchbohrung des Kästchens ($2r = 2{,}8$ cm) schwingt mit etwa 1 mm allseitigem Spielraume ein leichter Glasspiegel, auf welchen mit einem Tröpfchen Schellackfirniss in der Mitte (um das Verwerfen des dünnen Spiegels zu verhüten) ein kleiner Magnet, aus einem Stückchen Uhrfeder gebildet, aufgekittet ist.

Der Aufhängecocon[2]) ist an einem kleinen kupfernen Torsionskreise mit Aufwindevorrichtung, welchen die Glasscheibe oben trägt, befestigt und hängt vor der Scheibe in etwa 1 mm Abstand. Er tritt durch eine kleine Oeffnung des Schutzkastens hindurch, welche durch zwei halbcylindrische Rinnen der Elfenbeintheile gebildet ist. Gegen etwaige Luftströmungen schützt nöthigenfalls noch ein Halbcylinder, den man als Bedeckung des Coconfadens an die Glasplatte kleben kann.

Die Nadel ist demnach ein wenig ausserhalb der Stromebene aufgehängt.

In dem Elfenbeinkästchen bildet nun der Spiegel selbst einen Töpler'schen Luftdämpfer, indem mittelst zweier

---

1) Elfenbein ist wegen seiner hygroskopischen Gestaltsänderungen nicht unbedingt geeignet für diese Zwecke. Kittet man sehr knapp ein, so kann das Elfenbein die Scheibe sprengen. Hartkautschuk ist wegen der Electricität bedenklich; vielleicht sollte man Horn oder auch Buchsbaum nehmen, wenn letzteres sehr trocken ist. Hr. E. Hartmann hat auf unsere Veranlassung eine entsprechende Construction der Tangentenbussole auch in Marmor ausgeführt, wobei das besondere Gehäuse wegfällt und die Nadel centrisch hängt. Wegen des Diamagnetismus des Marmors haben wir uns gescheut, diese im übrigen sehr empfehlenswerthe Construction anzuwenden.

2) Bei der sehr geringen Last kann man einen ganz schwachen Faden (von dem inneren Ende eines Cocons) nehmen und erhält leicht einen Torsionscoëfficienten kleiner als $^1/_{10000}$.

dünner Elfenbeinstäbchen, die bis etwa $^3/_4$ mm vorn, resp. hinten an den Spiegel herantreten, die Schachtel in vier Kammern getheilt ist. Diese Dämpfung beruhigt die geringe Masse in wenigen Secunden; man kann auch die vordere Scheidewand weglassen und behält Dämpfung genug übrig.

Die Glasscheibe wird von einem Holzgestell mit Fussschrauben getragen.

Messung des Halbmessers; 1. vor dem Aufwinden des Leitungsdrahtes. Ein feiner, harter, 0,006 cm dicker Messingdraht wurde über Rollen geführt, durch ein Gewicht von 50, resp. 75 g constant horizontal gespannt und mit zwei Marken aus fest angebundenen Coconfäden versehen, die eine Drahtlänge ungefähr gleich der Länge des Scheibenumfanges zwischen sich lassen. Man misst den Abstand der Marken mit dem Comparator. Mit derselben Spannung wurde nun dieser feine Draht auf die Glasscheibe aufgerollt, welche zu diesem Zwecke auf die Scheibe einer Centrifugalmaschine horizontal aufgeklebt war. Eine kleine ad hoc an der Glasscheibe befestigte Millimetertheilung liess mit der Lupe bestimmen, um wieviel die zwischen den Marken befindliche Drahtlänge kürzer oder länger war, als der Umfang der Scheibe. Die Ablesungen wurden wiederholt ausgeführt.

Man fand für 15° die Drahtlänge, welche die Rinne in der Scheibe gerade umschloss, bei drei Messungen:

gleich 124,530, 124,530, 124,529 cm,

im Mittel gleich 124,5297 cm.

Da der kupferne Leitungsdraht um 0,058—0,006 = 0,052 cm dicker ist, als der zur Messung gebrauchte Draht, so berechnet sich hieraus der Durchmesser seiner kreisförmigen Mittellinie:

$$2R = \frac{124,5297}{2\pi} + 0,052 = 39,6912 \text{ cm.}$$

2. Messung nach dem Aufziehen des Leitungsdrahtes. Vier äquidistante Durchmesser bis an die äussere Begrenzung des Kupferdrahtes wurden mit dem Comparator gemessen und für 19,5° gefunden:

gleich 39,762, 39,749, 39,755, 39,765,

im Mittel also 39,7577 cm.

Hiervon die Drahtdicke 0,058 cm abgerechnet, gibt:
$2R = 39,6997$ cm für 19,5°, also für 15° $2R = 39,6982$ cm.

Der Unterschied beider Resultate ist eigentlich etwas grösser, als man erwarten durfte. Vielleicht war es nicht richtig, bei der ersten Methode die Dicke des feinen Messingdrahtes abzurechnen, da derselbe sich vielleicht durch Reibung mit seiner Innenfläche unverschiebbar angelegt, mit anderen Worten: eine etwas grössere Spannung angenommen hat. Indessen würde unser Endresultat nur um $^1/_{23000}$ geändert werden, wenn wir etwa den ersten Werth nicht berücksichtigen würden. Wir setzen das Mittel und erhalten für die Beobachtungstemperatur 15°:

$$R = 19,8474 \text{ cm.}$$

Reductionsfactor. Wegen der Zuleitung entsteht hier nur eine sehr kleine Correction. Die Zuleitungsdrähte selbst sind wieder sorgfältig gleichmässig umeinander gewunden (und auf Isolation und Wirkungslosigkeit geprüft). Sie treten dann auseinander zu den horizontal nebeneinander stehenden Kupferklemmen, von denen der Leitungsdraht des Instrumentes selbst durch zwei Curvenstückchen in die Kreisbahn eintritt. Die Verticalprojection des Flächenstückchens zwischen den Curven und der ergänzten Kreislinie auf den Meridian war nahe $f = 0,1$ qcm. Offenbar wird die Stromkraft $i.2\pi/R$ auf den Mittelpunkt hierdurch eine Einbusse um $i.f/R^3$ erleiden, also ein Correctionsfactor entstehen:

$$1 - \frac{f}{2\pi R^2}.$$

Die Nadel ist um $e = 0,41$ cm seitlich von der Stromebene aufgehängt; Correctionsfactor gleich:

$$1 - \frac{3}{2}\frac{e^2}{R^2}.$$

Die Nadel ist $l = 1,88$ cm lang, der Polabstand beträgt also $\lambda = {}^5/_6\, l$. Hierfür entsteht der Correctionsfactor:

$$\left(1 + \tfrac{3}{16}\frac{\lambda^2}{R^2}\right)\left(1 - \tfrac{15}{16}\frac{\lambda^2}{R^2}\sin^2\omega\right) = \left(1 + 0,13\frac{l^2}{R^2}\right)\left(1 - 0,65\frac{l^2}{R^2}\sin^2\omega\right).$$

Wir erhalten schliesslich das Drehungsmoment des Stromes i auf die Nadel gleich:

$$iM\frac{2\pi}{R}\left(1 - \frac{f}{2\pi R^2} - \frac{3}{2}\frac{e^2}{R^2} + 0{,}13\,\frac{l^2}{R^2}\right)\cos\omega\left(1 - 0{,}65\,\frac{l^2}{R^2}\sin^2\omega\right).$$

Die gemessenen Grössen $R = 19{,}8474$, $e = 0{,}41$, $l = 1{,}88$ cm und $f = 0{,}1$ qcm eingesetzt, bekommt man den Correctionsfactor gleich:

$$1 - 0{,}00004 - 0{,}00064 + 0{,}00117 = 0{,}00049$$

und das Drehungsmoment gleich:

$$\frac{iM}{3{,}15726}\cos\omega\,(1 - 0{,}0058\sin^2\omega).$$

Der Torsionscoëfficient war $\Theta = 0{,}00004$.

Schliesslich wird aus der gemessenen Ablenkung ω die Stromstärke i berechnet als:

$$i = 3{,}15739\,H\,\mathrm{tg}\,\omega\,(1 + 0{,}0058\sin^2\omega).$$

Es werde zu dem Vorigen nur noch bemerkt, dass die Stromebenen beider Bussolen mit einer langen Bussolennadel und mit einem Senkel genau nordsüdlich und vertical gestellt wurden.

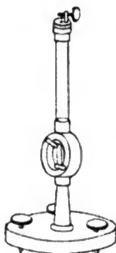
Commutator. Der Quecksilbercommutator der Tangentenbussole war so eingerichtet, dass der Strom bei seinem Umlegen nicht unterbrochen wurde, indem die amalgamirten Kupferspitzen auf der einen Seite früher eintauchten, als sie auf der anderen Seite das Quecksilber verliessen. Der dabei entstehende Nebenschluss dauerte viel kürzer als 0,1 Sec. und konnte bei dem relativ zum Ganzen kleinen Widerstand der Tangentenbussole keinen merklichen Einfluss haben.

Die Magnetometer.

§ 17. 1881 diente, und zwar sowohl zu den erdmagnetischen Bestimmungen, wie für die Tangentenbussole (§ 15) das früher beschriebene Magnetometer mit Dämpfungsflügel. Die Magnetnadel bestand aus einem Sauerwald'schen Stahlspiegel vom Durchmesser $\delta_1 = 2{,}08$ cm und dem Magnetismus $M' = 32$.

1883 haben wir dann von E. Hartmann ein anderes Instrument anfertigen lassen (Fig. 9), welches kurz Elfenbeinmagnetometer genannt werden mag, und welches ausser der

Magnetnadel und den kupfernen Fussschrauben gar kein Metall besitzt. Die Nadel besteht aus einer 1,88 cm langen Stahlfeder, die auf einen leichten Spiegel von 2,5 cm Durchmesser aufgeklebt ist. Wie bei der Glastangentenbussole (§ 16) schwingt dieser Spiegel in einem Gehäuse von Elfenbein mit etwa 1,2 mm Spielraum und ist dadurch luftgedämpft, dass zwei eingeschobene verticale Querwände aus dünnen Elfenbeinstäbchen von den Deckgläsern bis auf etwa 1 mm an ihn herantreten. Die Beruhigung erfolgt sehr rasch. Der Torsionskopf ist ebenfalls aus Elfenbein, die Säule aus Horn gefertigt.


Fig. 9.

Der Nadelmagnetismus betrug $M' = 6{,}0$, der Torsionscoëfficient des 15 Centimeter langen, sehr feinen Coconfadens war nur $\Theta = 0{,}000\,054$.

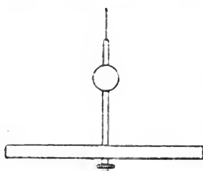
Absolute Messung des Erdmagnetismus.

Gauss'sche Methode 1881.

§ 18. Der Magnetstab war ein massiver Stahlcylinder von der Länge $L = 16{,}01$ cm, dem Durchmesser $2r = 1{,}48$ cm und der Masse $m = 216{,}16$ g.

Der Stab hatte in der Mitte eine conische Querdurchbohrung von den Enddurchmessern 0,297, resp. 0,391 cm. Mit dieser Durchbohrung konnte er entweder auf kleine Kegel von Kupfer aufgesetzt werden, wenn er ablenken sollte, oder an einen Kupferstift mit sehr leichtem angeklebten Spiegel von 1,6 cm Durchmesser und 0,35 g Masse angeschraubt werden, wenn er schwingen sollte (Fig. 10 u. 11 p. 34).

Der Temperaturcoëfficient wurde von Hrn. Strouhal = 0,00046 bestimmt, doch dient dieser Werth nur zur Orientirung über mögliche Fehler, indem man die Temperaturänderungen durch das Verlegen der Schwingungsbeobachtungen zwischen zwei Ablenkungssätze thunlichst eliminirte. Der Magnet


Fig. 10.

wurde mit Handschuhen angefasst. Man wird gewiss keinen Unterschied von $^1/_4$ Grad bei den Ablenkungs- und den Schwingungsbeobachtungen befürchten müssen, sodass der daraus entspringende Fehler in H $^1/_{20000}$ nicht erreicht.

Der Stab war vor dem Gebrauche nach dem Magnetisiren zehnmal von 12 auf 50° erwärmt worden. (Später wurde er gekocht.)

§ 19. Inductionscoëfficient.

1. Weber'sche Methode. Man drehte in bekannter Weise eine 40 cm lange, 3 cm weite Kupferdrahtspule um eine verticale Axe aus einer nordsüdlichen Lage um 180° in die entgegengesetzte, zuerst leer, dann mit dem Magnet und beobachtete die in einem Meyerstein'schen Galvanometer entstehenden Ausschläge. Sodann wurde nach der Entfernung des Magnetstabes ein kleiner Magnet von bekanntem Moment in die Spule geschoben und herausgezogen und so der Scalenwerth der Galvanometerausschläge bestimmt. Dies Verfahren ist bequemer, als wenn man den grossen Magnet in einzelnen Absätzen bis in die Mitte schiebt. Man controlirte übrigens auch auf letzterem Wege den Scalenwerth.

Dem Nachweise gemäss, den einer von uns geführt hat[1]), dass die Vermehrung und die Verminderung des magnetischen Momentes durch kleine Kräfte ungefähr gleich gross sind, nehmen wir die Hälfte der Aenderung des letzteren bei dem Umlegen um 180° als die Verstärkung des Magnetismus, welche entsteht, wenn der Stab aus der Ostwestlage in die Schwingungslage umgelegt wird.

Auf das magnetische Feld Eins umgerechnet, fand sich die Verstärkung des Magnetismus in der normalen Lage: $\mu = 46$ [cm, g].

2. Der Magnet lag ruhig in der Spule. Ein künstliches magnetisches Feld von bekannter Grösse, ungefähr gleich 0,2 [cm, g], wurde mittelst einer über die erste gewundenen Drahtlage von bekannter Windungszahl erzeugt, indem durch die obere Drahtlage ein mit der Tangentenbussole gemessener Strom geleitet wurde. Nach dem Multiplicationsver-

1) F. K., Wied. Ann. 22. p. 415. 1884.

fahren wurde dieser Strom geöffnet und geschlossen; von den so beobachteten Galvanometerausschlägen werden diejenigen bei leerer Spule abgezogen. Der Scalenwerth wurde wieder mit dem kleinen Magnet bestimmt. Das Resultat war $\mu = 45$.

Wir dürfen also setzen:

$$\mu = 45 \text{ [cm, g]}.$$

Diese Messungen geschahen erst im Frühjahr 1883. Kurze Zeit nach der ersten Bestimmung des electrochemischen Aequivalentes war allerdings auch eine solche Messung nach der Weber'schen Methode ausgeführt worden und hatte den durch den Erdmagnetismus (0,194) inducirten relativen Magnetismus = 0,0016 ergeben. Doch war dieses Resultat nicht sicher, weil erstens der Magnetismus des (nicht gekochten) Stabes sich geändert hatte und nicht frisch bestimmt worden war, und weil zweitens ein Localeinfluss des gedachten Stabes auf das Galvanometer nicht genau genug ermittelt worden war.

Trägheitsmoment.[1]

§ 20. Das Trägheitsmoment des Kupferstabes mit dem Spiegel war klein. Es liess sich aus den Dimensionen und den Massen gleich 0,3 [cm^2 g] berechnen. Eine empirische Bestimmung aus Schwingungsversuchen an dem Draht allein, dessen Directionskraft aus dem Torsionscoëfficienten abgeleitet werden kann, ergab 0,4, sodass wir im Mittel setzen:

$$0{,}35 \text{ [cm}^2\text{ g]}.$$

Der Stab war sehr sorgfältig cylindrisch gearbeitet, um von vornherein einen einigermassen zuverlässigen Werth des Trägheitsmomentes aufstellen zu können. Man findet aus den Angaben des § 18 das Trägheitsmoment für den Stab mit der Suspension:

$$K = 4670 \text{ [cm}^2\text{ g]}.$$

Etwas zu klein ist der Werth vermuthlich, da die Durchmesser nach den Enden ein wenig zu wachsen schienen. Er sollte auch nur zur Controle dienen.

1) Vgl. Kreichgauer, Wied. Ann. **25.** p. 301. 1885.

Die empirische Bestimmung mit einer Belastung durch Kupfercylinder, die an Seidenfäden über die Enden gehängt wurden, ergab nun anfangs offenbar bedeutend zu grosse Werthe. Zugleich schwankten die Resultate so stark, nämlich zwischen 4696 und 4710, dass man schon hieraus auf einen in der Methode begründeten Fehler schliessen konnte.

Infolge dessen versuchte man zunächst, für die Bestimmung eines Trägheitsmoments die bifilare Aufhängung[1]) zu verwerthen. Die bezügliche Messung soll hier mitgetheilt werden, weil ein Beispiel einer solchen noch nicht veröffentlicht worden ist.

Es wurde die für das absolute Bifilarmagnetometer[2]) construirte Aufhängung benutzt. Zwei weiche Messingdrähte von 0,08 mm Durchmesser und etwa 268 cm Länge und zusammen 0,258 g Masse trugen das Bifilarschiffchen, dessen Schwingungsdauer leer (t_0) und mit dem Magnetstabe (t_1) beobachtet wurde. Ein kleines Laufgewicht (welches überhaupt für alle Verwendungen des Bifilarschiffchens zweckmässig ist), ermöglichte eine solche Massenvertheilung, dass der central eingelegte Magnet bei gleicher Fadenspannung horizontal lag.

Der obere und untere Fadenabstand e_1 und e_2 wurde gerade so gemessen, wie in § 26.

Das Torsionsmoment beider Fäden zusammen betrug:

$$D_2 = 1{,}2 \; [\mathrm{cm, g}].$$

Wegen der Drahtsteifigkeit musste von der gemessenen Fadenlänge abgezogen werden: bei angehängtem, leerem Schiffchen 0,118 cm, bei Belastung mit dem Magnet 0,08 cm.

Das Instrument wurde so orientirt, dass der eingelegte Magnet ostwestlich lag, also keine erdmagnetische Directionskraft erfuhr. Dabei bildete die obere und die untere Verbindungslinie der Fäden einen Winkel 1,4° mit einander.

Die Schwingungen der Suspension allein zeigten ein starkes Dämpfungsverhältniss (1,004 bis 1,005); es kommt

---

1) F. K., Wied. Ann. **22.** p. 422. 1884.

2) F. K., ib. **17.** p. 765 u. Fig. 3 Taf. 5. 1882.

aber auf diese Beobachtungen nicht soviel an. Mit Magnet war das Dämpfungsverhältniss 1,0016. Die Schwingungsdauern liessen sich, indem man bei den Beobachtungen immer drei oder fünf Durchgänge überschlug, trotz ihrer Kleinheit mit grosser Genauigkeit bestimmen; die einzelnen Sätze gaben Resultate, die bis auf höchstens $^1/_{3000}$ Secunden übereinstimmten.

In der Masse *m* ist das halbe Drahtgewicht enthalten. Es waren nun:

	Schiffchen allein	mit Magnet
Oberer Fadenabstand . . .	$e_1 =$ 11,990	11,986 cm
Unterer " . . .	$e_2 =$ 11,979	11,979 "
Fadenlänge	$l =$ 267,75	268,31 "
Masse	$m =$ 59,72	275,83 "
Torsionsmoment	$D_2 =$ 1,2 [cm, g]	
Schwerbeschleunigung . .	$g =$ 981,01 cm . sec^{-2}	
Also Directionskraft (§ 29) .	$D =$ 7858	36191 [cm, g]
Schwingungsdauer	$t_0 =$ 0,71951	$t_1 =$ 1,17788 sec
Trägheitsmoment	$K_0 =$ 412,2	$K_1 =$ 5087,4 cm^{2}g
Ein anderer Satz gab . . .	$K_0 =$ 412,2	$K_1 =$ 5089,3
Im Mittel also	$K_0 =$ 412,2	$K_1 =$ 5088,3

Der Magnet allein hat also das Trägheitsmoment 5088,3 − 412,2 = 4676,1, und wenn für den Kupferstift mit Spiegel 0,3 hinzugefügt wird: $K = 4676,4$ für die Beobachtungstemperatur 17°; $K = 4676,0$ bei 13°.

Eine erste Messung mit nordsüdlich normal und verkehrt eingelegtem Stabe hatte fast dasselbe Resultat gegeben.

Die beobachteten Schwingungsdauern schienen aber einen kleinen Gang mit der Amplitude (nachdem man die gewöhnliche Correction auf kleine Schwingungen angebracht hatte) in dem Sinne zeigen, dass sie mit abnehmender Amplitude ein wenig zu wachsen schienen. An sich würde diese geringe Aenderung, von höchstens 0,0001 Secunden innerhalb der Beobachtungen, nichts zu sagen haben, aber sie deutet auf einen möglichen Fehler hin, dass nämlich die Drähte an den Aufhängeschneiden, über welche sie in Nuten liefen, nicht ganz unverschieblich befestigt waren. In diesem Falle würde das Trägheitsmoment, weil eine etwas zu kleine

Fadenlänge in die Rechnung eingeführt wäre, etwas zu gross berechnet worden sein.

Im Anschluss an alle diese Versuche stellte dann Hr. Kreichgauer seine eingehende, kürzlich veröffentlichte Untersuchung über die empirische Bestimmung von Trägheitsmomenten an, in welcher er klar legte, dass das Gauss'sche Verfahren, Trägheitsmomente aus der Schwingungsdauer mit und ohne Belastung zu ermitteln, bei loser Aufhängung der Belastungen zu Correctionen führt, die beträchtlich sein können, und worin er den Weg angibt, wie man die Correctionen in Rechnung zu setzen hat. Seine Messungen bezogen sich hauptsächlich auf unseren Magnet. Auch die bifilare Bestimmungsweise wiederholte er, und zwar mit Aufhängedrähten, die nicht über die Schneiden abgeschrägter Endflächen liefen, sondern an verticale Endflächen angeklemmt waren.[1])

Im Folgenden sind seine Resultate, alle einschliesslich des Kupferstabes und des Spiegels verstanden und auf 13° zurückgeführt, zusammengestellt. Wir schliessen unseren Werth mit an und nehmen aus allen das Mittel:

Belastungen an 1 cm langen Drähten	$K =$ 4670,1 $\mathrm{cm}^2\mathrm{g}$
„ „ 2—3 cm langen Drähten	4672,0
„ „ Seidenfäden	4671,4
Magnet bifilar aufgehängt	4669,8
Der oben gefundene Werth	4676,0
Im Mittel	$K =$ 4671,9 $\mathrm{cm}^2\mathrm{g}$

Auf ein halbes Tausendtel darf man diesen Werth wohl als richtig ansehen. Wollte man den letzten Werth 4676,0 wegen des vorigen Bedenkens ausschliessen, so käme 4670,8. Das Endresultat unseres electrochemischen Aequivalents würde sich um $^1/_{34000}$ ändern.

Ablenkungsbeobachtungen.

§ 21. Das kleine Magnetometer mit Dämpferflügel (§ 17) mit einem magnetisirten Stahlspiegel von 2,1 cm Durchmesser war in der Mitte eines nordsüdlich verlaufen-

1) Nach H. Wild, Rep. f. Meteor. Petersb. Acad. 7. Nr. 7. p. 51. 1883.

den, auf Trägern in der Wand liegenden Holzbalken aufgestellt. Der Torsionscoëfficient ist:

$$\Theta = 0{,}00021.$$

In Abständen von nahe je 82, resp. 110 cm waren vier Kupferkegel (Fig. 11) fest in Holzklötze eingeschraubt, auf welche aufgesteckt der Magnet in der Höhe des Stahlspiegels horizontal lag und nun aus einer ostwestlichen Lage genau um 180° in die entgegengesetzte gedreht werden konnte. Man fasst ihn dabei möglichst kurz mit einem wollenen Handschuh.



Fig. 11.

Abstände. Zur Messung der Abstände dieser Kupferkegel dienten feine Kreise auf ihrer Oberfläche, welche auf der Drehbank gleich mit eingedreht worden waren, und auf welche der Comparator eingestellt wurde. Die Abstände der Mittelpunkte wurden bei mehreren Bestimmungen gefunden:

	Inneres Paar	Aeusseres Paar
	163,879	219,877
	880	891
	874	878
Mittel	163,8767	219,8810 cm

Bei der Mittelnahme ist den letzten beiden Werthen das doppelte Gewicht beigelegt worden, weil diese Messung eine directe Vergleichung mit dem neben die Kupferkegel gelegten Normalmeter war, während bei den anderen der Comparator erst hinterher auf das Normal reducirt worden ist.

Die beiden Abstände, aus denen der Magnet das Magnetometer ablenkte, sind hiernach:

$$a_1 = 81{,}9383 \qquad a_2 = 109{,}9405 \text{ cm.}$$

§ 22. Berechnung der Fernwirkung. Die Ablenkung geschah aus der sogenannten zweiten Hauptlage. Die vierte Potenz des Verhältnisses L/a der Magnetlänge zum Abstande von der Nadel hat noch einen geringen Einfluss und soll deswegen berücksichtigt werden, was bei der Kleinheit dieses Einflusses leicht hinreichend genau geschehen kann.

Diejenigen wahrscheinlichen Vertheilungen des Magne-

tismus im Stabe, welche zu dem „Polabstande“[1]) $d = \frac{5}{6} L$ führen[2]), ergeben nämlich eine Fernwirkung des Stabes auf einen im Abstande a senkrecht zur magnetischen Axe gelegenen Punkt gleich:

$$\frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{3}{8}\frac{d^2}{a^2} + 0{,}13\,\frac{d^4}{a^4}\right).$$

Die scheibenförmige Ausdehnung der Nadel zu dem Durchmesser $\delta = 2{,}1$ cm ergibt den Correctionsfactor $1 + \frac{2}{3}\delta^2/a^2$, sodass man im ganzen hat:

$$\frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{1}{a^2}\left[\frac{3}{8} d^2 - \frac{2}{3}\delta^2\right] + 0{,}13\,\frac{d^4}{a^4}\right).$$

Nun findet sich, dass die Beobachtungen aus den beiden Entfernungen a_1 und a_2 (§ 46), wenn man die Coëfficienten so wählt, dass sie den aus dem obigen Ausdruck hervorgehenden Bedingungen genügen, die Formel verlangen:

$$\frac{M}{a^3}\left(1 - \frac{61{,}6}{a^2} + \frac{3900}{a^4}\right).$$

Wenn also aus der Entfernung a die Ablenkung φ beobachtet wird, so folgt daraus für uns:

$$\frac{H}{M} = \frac{1}{a^3(1+\Theta)}\left(1 - \frac{61{,}6}{a^2} + \frac{3900}{a^4}\right)\frac{1}{\operatorname{tg}\varphi}.$$

Setzt man a_1, resp. a_2 und Θ hier ein, so werden wir also bei unseren beiden Entfernungen zu rechnen haben:

$$\frac{M}{H} = 555\,290 \operatorname{tg}\varphi_1 = 133\,589\,0 \operatorname{tg}\varphi_2.$$

Schwingungsdauer.

§. 23. Die Beobachtungsweise war die von Gauss eingeführte. Ein unmagnetischer Holzkasten mit Deckglas schützte gegen Luftströmungen. In den Kupferstift, welcher zur Aufhängung des Magnets diente (§. 18), ist ein 0,13 mm dicker, 270 cm langer harter Messingdraht eingelöthet. Sein Torsionscoëfficient war:

$$\Theta' = 0{,}00174.$$

1) Riecke, Pogg. Ann. **149.** p. 62. 1873; Wied. Ann. **8.** p. 299. 1879.

2) F. K. u. Hallock, Wied. Ann. **22.** p. 411. 1884.

Den Stabmagnetismus in ostwestlicher Lage haben wir M genannt; da bei den Schwingungen durch den Erdmagnetismus H die Menge μH hinzukommt (§. 19), so liefert die Schwingungsdauer t die Beziehung:

$$H(M + \mu H) = \frac{1}{1 + \Theta'} \frac{\pi^2 K}{t^2}.$$

Für μ, Θ' und das Trägheitsmoment K die Zahlen eingesetzt (§§. 19 und 20), erhält man:

$$H(M + 45 \, . \, H) = \frac{46030}{t^2}.$$

Bifilargalvanische Methode 1881 (l. c. p. 750).

§. 24. Ein Strom durchfliesst einen im Meridian bifilar aufgehangenen Drahtring und lenkt gleichzeitig sowohl diesen ab, wie ein nördlich oder südlich davon aufgestelltes Magnetometer. Es sei i die Stromstärke, f die Stromfläche, a der Abstand vom Magnetometer, H der Erdmagnetismus, α der Ablenkungswinkel des Bifilargalvanometers, φ derjenige des Magnetometers, D die bifilare Directionskraft. Dann liefert α das Product FiH und φ den Quotienten Fi/H. Aus beiden Grössen wird H gewonnen.

Das Bifilargalvanometer ist l. c. (p. 752 und Fig. 1 Taf. 5) beschrieben. Die weichen Aufhängedrähte aus Kupfer waren 0,09 mm dick und etwa 276 cm lang. 1 m wog 0,0566 g und hatte einen Widerstand gleich 3,4 S.-E. Die Fadenebene lag ostwestlich. Der Drahtring vom mittleren Halbmesser $r = 9{,}7$ cm, der Breite $b = 0{,}7$, der Dicke $h = 0{,}5$ cm enthält etwa 300 m Draht von der Gesammtfläche gleich etwa 15 qm. Der Gesammtwiderstand beträgt etwa 180 S.-E.

12 bis 15 kleine Bunsen'sche Elemente erregten den Strom; man schaltete, um die Versuchsverhältnisse abzuändern, wohl noch 100 oder 200 S.-E. ein.

Das Torsionsmoment der Drähte war:

$$D_2 = 2{,}3\,[\text{cm, g}].$$

§. 25. Fadenabstand. Die Messung des Fadenabstandes verlangt grosse Sorgfalt, da man suchen muss, ihn auf 0,01 mm genau zu bestimmen. Die Messung geschah hier mit den kleinen Millimetertheilungen, welche unter, bez.

über dem Querstab der Bifilarsuspensionen angebracht sind. An der Deckensuspension befand sich eine doppelte Theilung im Abstande 1,5, bez. 7 mm unter der Schneide. Die Theilstriche der Rollensuspension lagen 3 mm über der Schneide.

Vor dem Aufhängen wurden die Theilungen mit dem Comparator gemessen. Mit Hülfe eines Merz'schen Mikroskopes mit Ocularmikrometer von nahe 0,2 mm Scalenwerth projicirte man später die Aufhängedrähte in senkrechter Richtung auf die Millimetertheilung. Man las dabei die beiden Ränder der Kupferdrähte ab. Alle Messungen wurden sehr sorgfältig und mindestens doppelt gemacht, wobei sich eine gute Uebereinstimmung ergab.

Es wurde gefunden:

		Oct. 13.	Oct. 21.	Mittel
Decken-suspension	1,5 mm unter Schneide	9,9861	9,9846	9,9853
	7 „ „ „	9,9887	9,9862	9,9874
			Mittel e_1 =	9,9864 cm
Rollen-suspension	3 mm über Schneide	9,9693	9,9683	
			e_2 =	9,9688 cm

Wenn der Unterschied von 0,002 cm zwischen den bei 1,5 und bei 7 mm Abstand gefundenen Werthen nicht auf einem Beobachtungsfehler beruht, so sollte man eigentlich nur den oberen Werth benutzen. Es kommt wenig darauf an, da H sich hierdurch nur um $^1/_{20000}$ ändern würde.

§. 26. Fadenlänge. Gemessen wurde dieselbe mittelst einer Holzlatte mit Millimetertheilungen, die ihrerseits mit dem Comparator verglichen worden waren.

Wegen der Drahtsteifheit ist von der zwischen den Schneiden gemessenen Länge der Betrag 0,140 cm abgezogen worden. Aus der Beschaffenheit des Drahtes berechnet sich 0,145; Durchbiegungsversuche hatten 0,135 ergeben (vgl. l. c. p. 747).

Die kleinen Schwankungen der Umgebungstemperatur wurden in Rechnung gesetzt. Ausserdem übt die Stromwärme einen kleinen verlängernden Einfluss aus. Man beobachtete, dass ein Strom, welcher 170 Scalentheile Ausschlag gab, die Drähte um 0,015 cm verlängerte, also auf n Scalentheile eine

Verlängerung $= 0{,}015 \,.\, n^2/170^2 = 0{,}000\,000\,52 \,.\, n^2$ cm bewirkte, oder, da die Drahtlänge $l = 276$ cm war, gleich:

$$l \,.\, n^2 \,.\, 0{,}000\,000\,001\,9.$$

Bei der zweiten Versuchsreihe wurde die Länge (jedenfalls wegen elastischer Nachwirkung) etwas grösser gefunden. Es gilt ohne die Stromverlängerung:

für 14. Oct. $l = 276{,}192$; 21. Oct. 276,206 cm.

§ 27. Gewicht des Bifilargalvanometers. Hier zeigte sich eine gewisse Unbequemlichkeit wegen einer offenbar von der Seide herrührenden hygroskopischen Veränderlichkeit des Gewichtes. Man verfuhr folgendermassen, um die Grösse zu controliren.

Vor seiner Aufhängung wurde der Bifilarkörper gewogen. Alsdann an den Drähten befestigt, wurde er mit einem Haken an den Arm einer Wage gehängt, die man am Beobachtungsplatz aufgestellt hatte, und die man mit den Fussschrauben heben konnte. Und zwar hob man die Wage von derjenigen Höhe an, wo der Bifilarkörper eben zu wirken anfing, jedesmal noch um 1 cm. Die Drähte erschienen dann vollständig schlaff. Es zeigte sich gleich nach der Aufhängung, dass man von der Angabe der Wage bei dieser Stellung 0,010 g abziehen musste, um das Gewicht des Bifilarkörpers zu erhalten. Von Zeit zu Zeit wurde diese Wägung des Instrumentes wiederholt.

Das halbe Gewicht der Aufhängedrähte 0,157 g ist im Folgenden schon zugefügt.

Es gilt als angehängte Masse:

für 11. Oct. $m = 152{,}213$; 21. Oct. 152,252 g.

§ 28. Schwerbeschleunigung. Nach Listing[1]) ist zu setzen für die Länge $\varphi = 49{,}8^0$ und die Höhe $H = 170$ m für Würzburg $g = 980{,}616\,(1 - 0{,}0026 \,.\, \cos 2\varphi - 0{,}000\,000\,2\,H)$ $g = 981{,}01$ cm sec^{-2}.

§ 29. Directionskraft D. Dieselbe ist zu berechnen:

$$D = g\,m\,\frac{e_1 e_2}{4\,l} + D_2\,,$$

1) Listing, Gött. Nachr. 1877. p. 781. Nach Günther, Geophysik 1. p. 175. 1884 kommt merklich derselbe Werth 981,00.

also nach den angegebenen Grössenwerthen, ohne zunächst auf Stromwärmen Rücksicht zu nehmen:

für 14. Oct. $D_0 = 13458{,}0$ 21. Oct. 13460,8 [cm, g].

§ 30. **Magnetometer und Fernwirkung des Stromringes.** Als Magnetometer diente wieder das § 17 genannte Instrument mit der Magnetscheibe vom Durchmesser $\delta = 2{,}08$ cm und dem Torsionscoëfficienten $\Theta = 0{,}00021$. Das magnetische Moment M der Scheibe war gegeben durch:

$$\varkappa = \frac{M}{H} = 165\,[\mathrm{cm, g}].$$

Der Maasstab, an welchem die Stellung des Magnetometers bestimmt wurde, trug zwei Spiegelmarken, deren Abstand voneinander = 139,908 cm gemessen worden war. Also beträgt der mittlere Abstand des Magnetometers von dem Bifilarringe:

$$a = 69{,}954 \text{ cm}.$$

Ist nun der bei dem Stromdurchgang gleichzeitig beobachtete Ausschlag am Bifilargalvanometer $= \alpha$, am Magnetometer $= \varphi$, so wird die Horizontalintensität H erhalten aus: (l. c. p. 763).

$$H^2 = \frac{D}{a(a^2 - r^2)(1+\Theta)}\left(1 + \tfrac{1}{8}\frac{r^2}{a^2} + \tfrac{15}{32}\frac{h^2}{a^2} - \tfrac{3}{8}\frac{b^2}{a^2} + \tfrac{2}{3}\frac{\delta^2}{a^2} - 2\frac{\varkappa}{a^3} + \tfrac{3}{64}\frac{r^4}{a^4}\right) \cdot$$
$$\cdot \frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi).$$

(Die Glieder mit h^2, b^2 und r^4 sind unwesentlich klein.)

Der Abstand a war so gewählt worden, dass die Scalenausschläge n und n' des Bifilars und des Magnetometers nicht sehr verschieden waren. Die resp. Scalenabstände A und A' waren ebenfalls nahe gleich. Für diesen Fall kann (l. c. p. 763) gesetzt werden:

$$\frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi) = \frac{n}{n'}\frac{A'}{A}\left(1 - \tfrac{5}{8}\frac{n^2}{A^2}\right).$$

Dieselbe Form, wie die in der Klammer gegebene Correction hat nun auch diejenige für die Stromwärme in den Aufhängedrähten (v. S.), welche zu D_0 den Correctionsfactor $(1 - 0{,}000\,000\,001\,9 \,.\, n^2)$ hinzufügte.

Indem wir für a r Θ h b δ H ihre Zahlenwerthe einsetzen, erhalten wir schliesslich:

$$H^2 = D_0 \,.\, 0{,}000\,002\,983\,92 \frac{n}{n'} \frac{A'}{A} \left(1 - \tfrac{5}{8} \frac{n^2}{A^2} - 0{,}000\,000\,001\,9 \,.\, n^2\right) \cdot$$

§ 31. Ablenkungswinkel. Ueber die Ausführung der Beobachtungen ist hier Folgendes zu erwähnen. Man durfte stärkere Ströme nicht zu lange durch den Drahtring fliessen lassen, weil die Einstellung desselben schliesslich unruhig wurde. Offenbar rührte dies von der Stromwärme her, die die Luft in Bewegung setzte. Man musste deswegen mit kurzem Stromschluss arbeiten. Bei der am 14. October und der ersten am 21. October ausgeführten Bestimmung wurde zwischen zwei entgegengesetzten Ausschlägen jedesmal die Ruhelage beider Instrumente bebobachtet; durch geeignetes zeitweises Aus- und Einstöpseln von Widerstand in dem eingeschalteten Rheostat kann man rasch so weit beruhigen, dass die Umkehrpunkte genau abgelesen werden können. Bei den zwei letzten Sätzen, October 21, wurde aber keine Pause innegehalten, sondern man unterbrach nach einer einseitigen Ablenkung den Strom, schloss denselben nach vollendetem Hinüberschwingen des Instruments in entgegengesetzter Richtung und ermöglichte so die Erledigung eines Beobachtungssatzes in hinreichend kurzer Zeit (etwa acht Minuten).

Ein ausführliches Beispiel findet sich § 50.

§ 32. Scalenabstände. Genaue Kenntniss wurde hier nur von dem Unterschiede des Scalenabstandes A des Bifilars gegen den Abstand A' des Magnetometers verlangt. In der beschriebenen Weise (l. c. p. 758) waren für diesen Zweck feine Seidenfäden gespannt, welche die Stellung zweier Millimetermaassstäbchen an den Magnetometerorten gegen eine dritte solche Theilung am Orte des Bifilars erkennen liessen. Nach Senkeln, welche von diesen Maassstäbchen herabhingen, wurde dann die Lage des Bifilarspiegels gegen den Coconfaden des Magnetometers in dessen beiden Aufstellungen beurtheilt.

Ausser den Glas- und Spiegeldicken ist bei dem Bifilar

auf eine Neigung und wegen der excentrischen Lage auf eine etwaige Krümmung des Spiegels Rücksicht zu nehmen.

§ 33. Neigung des Spiegels. Die nachbenannten Höhen werden von der durch den Mittelpunkt des Spiegels gelegten Horizontalebene beide nach oben (oder beide nach unten) gerechnet. Die Verticalebene der Ablesescala werde getroffen in der Höhe N von der Spiegelnormale, in der Höhe F von der Visirlinie des Fernrohrs, so hat man dem gemessenen Horizontalabstand A_0 des Spiegels von der Scala hinzuzufügen:

$$\frac{N(N-F)}{A_0}.$$

Diese Correction ist also für gleiche Höhe von Fernrohr und Scala, sowie für einen vertical hängenden Spiegel (wie bei unserem Magnetometer) stets Null.

Für das Bifilar aber war $N = -107$ mm, $F = -30$ mm A_0 nahe $= 3000$ mm, also beträgt die Correction von A_0:

$$\frac{107 \,.\, 77}{3000} = +\,2{,}75\text{mm}.$$

§ 34. Spiegelkrümmung. Wenn der Spiegel in der Drehungsaxe liegt, so ist eine geringe Krümmung gleichgültig. Ist er aber excentrisch befestigt, so tritt eine der Excentricität und der Krümmung proportionale Correction des Scalenabstandes ein.[1])

Der Krümmungshalbmesser sei $= r$, positiv genannt für einen Hohlspiegel, und der Horizontalabstand des Spiegels von der verticalen Drehungsaxe sei $= e$, so muss der gemessene Scalenabstand A_0 vergrössert werden um:

$$A_0 \frac{e}{r}.$$

Der Krümmungshalbmesser wurde bestimmt, indem man mit einem vorher auf den Abstand L accomodirten Fernrohre diejenige Enfernung l ermittelte, in welcher man den

1) Das Anbringen eines Spiegels in grossem Abstande von der Drehungsaxe, z. B. an dem Ende eines Magnets, kann leicht zu merklichen Fehlern veranlassen. Setzt man z. B. $e = 0{,}2$ m und $r = 200$ m, was schon einen recht guten Spiegel bedeutet, so beläuft sich die Correction gewöhnlicher Scalenabstände auf mehrere Millimeter.

Spiegel aufstellen musste, damit eine neben dem Objektiv des Fernrohrs aufgestellte Theilung deutlich erschien.

Dann ist $2/r = 1/l - 1/(L - l)$. Man fand $L = 9320$, $l = 4310$ mm, also $r = +62\,000$ mm. Es war ferner $e = 16$ mm, also ist der Scalenabstand 3000 mm um:

$$3000 \frac{16}{62000} = 0{,}77 \text{ mm}$$

zu vergrössern.

§ 35. Glasdicken u. s. w. Der Bifilarspiegel hatte 0,43 mm wirkliche, also $0{,}43 : 1{,}53 = 0{,}28$ mm optische Dicke. Die Deckglasdicke des Bifilarkastens betrug 3,13 mm, weswegen der gemessene Scalenabstand zu verringern ist um $3{,}13(1 - {}^1/_{1,53}) = 1{,}09$ mm.

Die spiegelnde Fläche des Magnetometers lag 0,98 mm vor dem Coconfaden. Die Deckglasdicke ist 3,83, also Correction $= - 3{,}83\,(1 - {}^1/_{1,53}) = - 1{,}33$ mm.

Gemessen wurde nun mit den Senkeln und den gespannten Fäden, dass der Cocon des Magnetometers von der Scala weiter entfernt war, als die Vorderfläche des Bifilarspiegels:

14. October um 17,6 mm, 21. October um 16,9 mm.

Dieser Ueberschuss ist nach dem Vorigen zu corrigiren um:

$$- 2{,}75 - 0{,}77 - 0{,}28 + 1{,}09 - 0{,}98 - 1{,}33 = - 5{,}02 \text{ mm},$$

sodass wir an beiden Tagen haben:

$$A' - A = 12{,}6 \qquad\qquad 11{,}9 \text{ mm}.$$

Der Scalenabstand A' des Magnetometers betrug nun nahe:

	$A' = 3050$	3000 mm
also:	$A = 3037{,}4$	2988,1 mm
	$\frac{A'}{A} = 1{,}00415$	1,00399
	$\frac{3}{8}\frac{1}{A^2} = 0{,}000\,000\,0678$	0,000 000 0700.

§ 36. Schlussformel für die Horizontalintensität H. Nach der Formel (§ 30 Schluss) und den Werthen für D_0 (§ 29) erhalten wir also aus den correspondirenden Ausschlägen n und n' des Bifilars und des Magnetometers H aus

1881 Oct. 14. $H^2 = 0{,}040\,324 \frac{n}{n'} (1 - 0{,}000\,000\,0697 \, . \, n^2)$,

" Oct 21. $H^2 = 0{,}040\,326 \frac{n}{n'} (1 - 0{,}000\,000\,0719 \, . \, n^2)$.

Man sieht, wie einfach die ganze Rechnung für dieses Verfahren nach der Feststellung der Instrumentalconstanten ausfällt.

Erdmagnetismus 1883. Bifilarmagnetische Methode.

§ 37. An der von einem von uns beschriebenen Messungsweise und dem hierzu bestimmten absoluten Bifilarmagnetometer (l. c. p. 765. Fig. 3) wurde nur folgendes geändert: 1. Zur Centrirung des Magnets hatte der Querbalken ein kleines, festzuschraubendes Laufgewicht. 2. Die Drahtenden laufen nicht über schräge Endflächen, sondern werden an verticale Flächen durch Klemmbacken angeschraubt.[1] 3. Das Dämpferkreuz im Wasser bewegte sich zwischen den einen kleinen Raum in der Mitte freilassenden Flügeln eines anderen Kreuzes, wodurch die Dämpfung weit stärker wird.

Während der Magnet ostwestlich in der Bifilarsuspension lag und dieselbe um den Winkel α drehte, wirkte er aus der zweiten Hauptlage und aus etwa 90 cm Entfernung auf die Nadel des § 17 beschriebenen „Elfenbeinmagnetometers“.

Abstandsmessung. Das Magnetometer stand 1 cm vor den Theilstrichen eines mit dem Tragbalken fest verbundenen Maassstabes, der mittelst des gläsernen Zweimeterstabes auf das Normalmeter zurückgeführt wurde. Die genaue Stellung des Cocons vor den Theilstrichen 10, resp. 190 cm wurde mittels des Ablesefernrohres constatirt, welches auf den Ablesespiegel senkrecht eingestellt ist.

Dieser Abstand wurde gefunden am 27. September: $2a = 180{,}023$ cm, 6. October $2a = 180{,}020$ cm, im Mittel also ist:

$$a = 90{,}011 \text{ cm}.$$

Die Declinationsschwankungen wurden durch die Nadel einer Wiedemann'schen Bussole angegeben, welche in der Fortsetzung des Beobachtungsmeridianes aufgestellt war. Das absolute Bifilar übte bei dem Einlegen seines

1) Nach Wild, l. c. p. 51.

Magnets auf diese Nadel einen Einfluss von etwa $\pm$ 5 Sc.-Th. aus. Dieser Localeinfluss wurde ausser durch directe Beobachtung noch durch Beobachtungen aus geringerem Abstande festgestellt. Er betrug:

$$\pm 4{,}92 \text{ mm.}$$

Die kleine verstärkende Wirkung der Wiedemann'schen Bussole auf das absolute Bifilar und die beiden Stellungen des Magnetometers im Mittel wurde aus dem Magnetismus der Nadel berechnet. Sie beträgt im Mittel:

$$\frac{\Delta H}{H} = + 0{,}00002 .$$

Die Aufhängefäden des absoluten Bifilars waren harte Messingdrähte von 0,07 mm Durchmesser und etwa 274 cm Länge. Das Gewicht eines Drahtes betrug 0,088 g. Das elastische Moment beider Drähte zusammengenommen ist sehr klein, nämlich:

$$D_2 = 0{,}6 \text{ [cm, g].}$$

§ 38. Fadenabstand. Derselbe wurde mit einem Comparator bestimmt, der aus einer eisernen T-Schiene mit zwei Mikroskopen mit Ocularmikrometern bestand. Der Theilwerth der letzteren betrug 0,094 mm. Diese Mikroskope wurden auf die beiden belasteten Fäden eingestellt, sodass die Visirlinien auf der Fadenebene senkrecht standen. Die deutliche Sehweite betrug etwa 17 cm vom Objective an. Nach gleichzeitiger Ablesung der Stellungen beider Fadenbilder projicirte man diese Stellungen unter genauer Innehaltung derselben Sehweite auf das Normalmeter.[1])

Unmittelbar am Ende kann man wegen des störenden Bildes des Querbalkens im Gesichtsfelde nicht so gut messen. Wir maassen 0,25 cm vom Ende. Die Drähte erschienen vollkommen gerade gestreckt. Man fand z. B. unten in der

Höhe:	0,05	0,2	0,5	0,8	1 cm
den Abstand:	11,541	11,539	11,540	11,540	11,539.

1) Wir hatten auch den Endflächenabstand vor der Aufhängung gemessen. Fügt man die Drahtdicke hinzu, so sollte der Fadenabstand entstehen. Es kam aber im Mittel 0,004 cm weniger. Die harten Drähte hatten sich, wie man später bestätigt fand, in die Endflächen eingedrückt.

Die Messungen gaben für 15°:

	Oct. 1.	Oct. 6.
oben e_1 =	11,5322	11,5306 cm
unten e_2 =	11,5398	11,5409 „

Mit Rücksicht auf die Temperatur der messingenen Träger ist in die Rechnung einzuführen:

e_1 = 11,5322	15°	1. October,	11,5311 cm	17°	6. October.
e_2 = 11,5398	15		11,5409 „	15	

§ 39. Fadenlänge (vgl. § 26). Von der Länge zwischen den Querarmen ist wegen Drahtsteifigkeit abgezogen (l. c. p. 747) 0,062 cm. In Rechnung kommt:

l = 273,843 cm 1. October, 273,868 cm 6. October.

§ 40. Gewicht des Bifilarmagnetometers. Der Bifilarkörper wog, wenn das Dämpferkreuz so weit, wie bei den erdmagnetischen Messungen, in Wasser von 15° eintauchte, 197,475 g. Hierzu das halbe Drahtgewicht 0,088 gibt:

$$m = 197{,}563 \text{ g}.$$

§ 41. Directionskraft. Dieselbe ist zu berechnen:

$$D = g m \frac{e_1 e_2}{4 l} + D_2,$$

also nach den angegebenen Grössen und $g = 981{,}01$:

1. October $D = 23547$, 6. October 23545.

§ 42. Polabstand des Magnets. Bei unseren erdmagnetischen Bestimmungen geschahen die Ablenkungen nur aus dem einen Abstande 90,011 cm. Die von der Länge des Magnets herrührenden Correctionsglieder, wobei auch die vierte Potenz berücksichtigt worden ist, wurden durch eine gesonderte Beobachtungsreihe ermittelt. Hierbei stand dasselbe Magnetometer mit der Nadellänge 1,88 cm folgeweise in zwei Stellungen, die um etwa 150 cm auf demselben Meridian von einander entfernt waren. Der Magnetstab war auf einem kleinen Schlitten mit Nonius befestigt (Fig. 12) und konnte mittelst des letzteren auf einem nordsüdlich gerichteten, auf dem Tragbal-

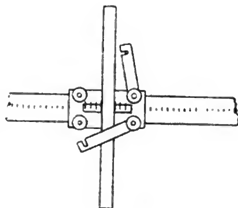


Fig. 12.

ken des Magnetometers angeklemmten gläsernen Maasstabe in zwei horizontale ostwestlich gerichtete Lagen in gleicher Höhe, wie die Magnetometernadel gebracht werden, in denen er ungefähr 60, resp. 90 cm Abstand von der letzteren hatte. Da der Magnet in jeder Lage mit dem Schlitten und dem Nonius um 180° gewendet wird, so fallen Unsymmetrieen dadurch von selbst heraus. Die Beobachtungen konnten sehr rasch ausgeführt werden, und es wurde dabei eine solche Reihenfolge innegehalten, dass Schwankungen der Temperatur und des Erdmagnetismus sich eliminirten.

Genaue Messungen hatten den Abstand der beiden Stellungen des Magnetometercocons = 150,031 cm, die Strecke des Glasmaasstabes, um welche der Magnet versetzt wurde, = 30,009 cm ergeben. Die beiden Entfernungen, aus denen der Magnet das Magnetometer ablenkte, sind danach:

$$a = 90{,}020 \qquad a' = 60{,}011 \text{ cm.}$$

Bei einem Scalenabstand = 3000 mm betrugen die zugehörigen beobachteten Ausschläge:

$$n = 168{,}319 \qquad n' = 566{,}812 \text{ mm.}$$

Hierzu berechnen sich die Tangenten der Ablenkungswinkel:

$$\operatorname{tg} \varphi = 0{,}028\,031 \qquad \operatorname{tg} \varphi' = 0{,}093\,641.$$

Der Polabstand der Nadel ist hinreichend genau:

$$d' = \tfrac{5}{6} \cdot 1{,}88 = 1{,}56 \text{ cm.}$$

Nennt man d den Polabstand des Magnets, so findet die Fernwirkung nach dem Ausdruck statt (über $0{,}13\, d^4/a^4$ vgl. § 22):

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{C}{a^3}\left(1 - \tfrac{3}{8}\frac{d^2}{a^2} + \tfrac{3}{2}\frac{d'^2}{a^2} + 0{,}13\frac{d^4}{a^4}\right).$$

Die beiden φ und a, sowie d' eingesetzt, erhält man:

$$d = 13{,}84 \text{ cm.}$$

§ 43. Berechnung von H. Wir bedürfen nur noch des Torsionscoëfficienten Θ des Magnetometer und des Magnetismus M' der Magnetometernadel. Er war:

$$\Theta = 0{,}00005, \qquad \frac{M'}{H} = \varkappa = 31.$$

Wenn nun α und φ die gleichzeitig beobachteten Ausschläge des absoluten Bifilarmagnetometers und des Unifilarmagnetometers bedeuten, so wird die Horizontalcomponente H berechnet aus (l. c. p. 768):

$$H^2 = \frac{D}{a^3(1+\Theta)}\left(1 - \tfrac{3}{8}\frac{d^2}{a^2} + \tfrac{3}{2}\frac{d'^2}{a^2} + 0{,}13\frac{d^4}{a^4} - 2\frac{\varkappa}{a^3}\right)\frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi).$$

Die für $D\ a\ \Theta\ d\ d'\ H$ im Vorigen gegebenen Werthe eingesetzt, gilt für:

1. October $H^2 = 0{,}032\,015\,\frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi)$.

6. October $H^2 = 0{,}032\,012\,\frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi)$.

Sind die Scalenabstände A und A' und die beiden Ausschläge n und n' nahe gleich gross, so kann man zur Vereinfachung wieder setzen (§ 30):

$$\frac{\sin\alpha}{\operatorname{tg}\varphi}(1 - 2\operatorname{tg}\alpha\operatorname{tg}\varphi) = \frac{n}{n'}\frac{A'}{A}\left(1 - \tfrac{5}{8}\frac{n^2}{A^2}\right).$$

§ 44. Scalenabstände. Um α und φ zu berechnen, werden noch die Scalenabstände verlangt, welche wieder nahe gleich sind, sodass nur ihr Unterschied genau bekannt sein muss. Das Magnetometer hatte einen Abstand von $A' = 2998$ mm. Der genau zu bestimmende Unterschied gegen den Abstand A des Bifilars wurde folgendermassen ermittelt.

Der Cocon des Magnetometers stand von den Scalen weiter ab, als die Vorderfläche des Bifilarspiegels (s. § 32 und l. c. p. 758) um:

1. October 6,92 mm, 6. October 6,82 mm.

Der Bifilarspiegel hatte die optische Dicke 1,37 mm (§ 7). Das Deckglas war 3,67 mm dick; Correction = 1,26 mm. Die Correction für Neigung dieses Spiegels ergab sich aus $N = -100$, $F = -11$ mm (§ 33) gleich $100 . 89 / 2991 = 2{,}97$ mm. Aus dem Krümmungshalbmesser 40200 mm und dem optischen Abstande des Spiegels von der Drehungsaxe 4,4 mm kommt endlich die Correction $2991 . 4{,}4 / 40200 = 0{,}33$ mm (cf. § 34).

Die Vorderfläche des Unifilarspiegels lag 0,31 mm von seinem Cocon, die optische Dicke dieses Spiegels betrug $0{,}42 / 1{,}53 = 0{,}28$ mm. Correction wegen des 3,45 mm dicken Deckglases = 1,19 mm.

So stellt sich der Unterschied $A' - A$ für 1. Oct. gleich:
$6{,}92 - 1{,}37 + 1{,}26 - 2{,}97 - 0{,}33 - 0{,}31 + 0{,}28 - 1{,}19 = 2{,}29$ mm, und für 6. October = 2,19 mm. Wir haben also:

	Oct. 1.	Oct. 6.
A'	$= 2998$	2998 mm
A	$= 2995{,}71$	2995,81 „
$\frac{A'}{A}$	$= 1{,}00077$	1,00073
$\frac{5}{8}\frac{1}{A^2}$	$= 0{,}000\,000\,069\,6$	0,000 000 069 6.

§ 45. Schlussformel. Sind n und n' die zusammengehörigen Ausschläge in Millimetern an der Scala des Bifilars und des Unifilars, so ist H zu berechnen aus (§ 43 und 44)[1]:

$$1883 \quad \text{Oct. 1:} \quad H^2 = 0{,}032039\,\frac{n}{n'}\,(1 - 0{,}000\,000\,0696\,n^2),$$

$$„ \quad \text{Oct. 6:} \quad H^2 = 0{,}032035\,\frac{n}{n'}\,(1 - 0{,}000\,000\,0696\,n^2).$$

Beobachtungen 1881.

Erdmagnetismus; Gauss'sches Verfahren.

§ 46. Ablenkungen. Die gegebenen Zahlen sind in richtigen Millimetern die Mittel der erhaltenen Ablenkungen, wenn der Magnet nördlich oder südlich lag (§ 21). Die zugehörigen Mittelwerthe der Einstellungen des Bifilarvariometers (nach Abzug der Zahl 100) befinden sich daneben. Die obere Reihe gilt für den Abstand $a_1 = 81{,}938$, die untere für $a_2 = 109{,}940$ cm. Einzelheiten der Beobachtungen, die ganz regelmässig verliefen, würden kein Interesse bieten.

Ueber die Berechnung von M/H s. § 22. Die Gleichheit der Mittelwerthe aus 16. und 20. October für jeden der beiden Abstände gibt einen Beweis für die in § 22 für die Fernwirkung aufgestellte Reihenentwickelung:

16. October.

Vor d. Schwingungen		Nach d. Schwingungen		Mittel			
Ausschl. n	Bif.-V.	Ausschl. n	Bif.-V.	Ausschl. n	Bif.-V.	φ	$\frac{M}{H}$
mm	p	mm	p	mm	p		
317,115	23,02	316,740	22,56	316,927	22,79	3° 0′ 58,9″	29260
131,533	23,08	131,390	22,54	131,461	22,81	1 15 18,1	29267
Scalenabstand	= 2998,9 mm.			Mittel =	22,80		29264

1) Bei den vorliegenden nicht so nahe gleichen Werthen von n und n' rechnet diese Formel immer noch auf etwa $^1/_{100000}$ genau.

20. October.

Vor d. Schwingungen		Nach d. Schwingungen		Mittel		φ	$\frac{M}{H}$
Ausschl. n	Bif.-V.	Ausschl. n	Bif.-V.	Ausschl. n	Bif.-V.		
mm	p	mm	p	mm	p		
315,631	19,41	315,746	±19,26	315,688	19,33	3° 0′ 19,6″	29154
130,832	19,31	130,956	19,36	130,894	19,33	1 14 59,8	29148
Scalenabstand = 2998,1 mm.				Mittel =	19,33		29151

§ 47. Schwingungsdauer. Der Scalenabstand betrug 1500 mm. Neben den beobachteten Schwingungsdauern t' in richtigen Secunden stehen die mittleren Amplituden, dann die auf kleine Schwingungen reducirten Dauern t. Die Beobachtungen wurden etwa 20 Minuten lang fortgesetzt, unter Abwechselung der Beobachter. Auch hier würde die Mittheilung von Einzelheiten ganz unnütz sein; die Uebereinstimmung der einzelnen Werthe ist so vollkommen, wie sie bei Schwingungsdauern fester Systeme stets zu sein pflegt. Das Dämpfungsverhältniss war kleiner als 1,002.

Bei der zweiten Reihe ist das Bifilarvariometer nicht notirt worden. An einem so ausnehmend ruhigen Tage kann man aber ohne Bedenken das Mittel aus den Beobachtungen vorher und nachher setzen. Die Schwingungen fanden von $3^h\ 44^{min}$ bis $4^h\ 2^{min}$ statt. Das Bifilarvariometer zeigte den Stand:

$2^h\ 59^{min}$	$3^h\ 13^{min}$	24^{min}	29^{min}	$4^h\ 14^{min}$	31^{min}	41^{min}
19,3	19,4	19,2	19,4	19,6	19,2	$19{,}3^p$.

Das Mittel aus allen würde sein 19,3, aus der nächst vorhergegangenen und folgenden Ablesung 19,5. Wir nehmen $19{,}4^p$ als den Stand während der Schwingungen, der gewiss auf wenige Zehntel richtig ist. Selbst durch einen Fehler von 1^p würde unser Endresultat nur um $^1/_{40000}$ beeinflusst werden.

Ueber die Berechnung von $H(M + \mu H)$, wo μ der durch das magnetische Feld Eins inducirten (§ 19) Magnetismus 45 [cm, g] bedeutet s. § 23.

Beobachtungen:

	t' beob. sec	Ampl. p	t reduc. sec	Bif.-Var. p	$H(M+\mu H)$
16. October	6,4677	104	6,4675	22,92	1100,42
20. October	6,4683	130	6,4681	19,4	1100,23

§ 48. Berechnung von H. Wir reduciren nach § 13 alle Beobachtungen auf den Stand 20 des Bifilarvariometers. Um dann M zu eliminiren, fügen wir noch zu M/H den Werth $\mu = 45$ hinzu und erhalten so $(M + \mu H)/H$.

	$\frac{M}{H}$	$\frac{M+\mu H}{H}$	$H(M+\mu H)$	H_{20}	H_0 Tang.-Bussole
16. October	29228	29273	1101,81	0,19401	0,19393
20. „	29159	29204	1099,94	0,19407	0,19399

Die letzte Spalte gibt die Intensität für die Tangentenbussole, welche nach § 12 um 0,00039 H kleiner ist, als die durch Beobachtung gefundene.

Erdmagnetismus 1881. Bifilargalvanisches Verfahren.

§ 49. Gleichzeitig beobachtete Ausschläge des Bifilargalvanometers und des Magnetometers.

Bif.-Galv.	Magn.	Bif.-Galv.	Magn.	Bif.-Galv.	Magn.
Oct. 14 a	Süd	Oct. 21 a	Nord	Oct. 21 b_1	Süd
212,18	225,80	171,83	183,96	220,74	235,73
211,70	225,42	171,63	183,71	220,22	235,26
211,09	224,85	171,37	183,38	219,92	234,92
	Nord	171,17	183,11	219,64	234,54
211,93	226,33	171,07	182,98		Nord
211,16	225,48			219,58	235,00
210,75	225,00			219,13	234,55
Oct. 14 b	Süd		Süd	218,77	234,25
137,52	146,64	171,33	183,04	218,55	233,87
137,28	146,37	171,01	182,52	Oct. 21 b_2	Süd
137,19	146,27	170,69	182,21	162,16	173,33
	Nord	170,61	182,15	161,91	173,23
136,96	146,48	170,58	181,94	161,78	173,12
136,86	146,42	—	—	161,66	172,97
136,89	146,48	—	—		Nord
—	—	—	—	162,07	173,54
—	—	—	—	161,92	173,31
—	—	—	—	161,76	173,30
—	—	—	—	161,61	173,11

Allgemeine Bemerkungen über das Beobachtungsverfahren sind § 31 gegeben. Die vorstehende ausführliche Zusammenstellung der am Bifilargalvanometer und am Magnetometer erhaltenen correspondirenden Ausschläge beweist den gleichmässigen Gang beider Instrumente.[1])

§ 50. Die Formel, aus welcher H berechnet wird, findet sich § 30. Ueber die Reduction von H auf Bif.-Var. 20,0 und die Nadel der Tangentenbussole s. § 12 und 13.

	Bif.-Galv. n	Magnetom. n'	Bifilar-Var.	H in [cm, g] beob.	Var. 20,0	Tang.-Buss.
	mm	mm	p			
Oct. 14 *a*	211,49	225,50	19,55	0,19417	0,19413	0,19405
„ 14 *b*	137,14	146,47	19,42	0,19418	0,19413	0,19406
„ 21 *a*	171,15	182,92	19,65	0,19404	0,19401	0,19394
„ 21 b_1	109,78	117,38	18,86	0,19412	0,19403	0,19395
„ 21 b_2	80,93	86,62	18,73	0,19406	0,19395	0,19388

Die Abweichung zwischen der ersten und der letzten Gruppe beträgt 0,00013 und ist eigentlich etwas grösser, als die Genauigkeit der Beobachtung dies erwarten liesse. Der Unterschied wird aber theilweise auf das Variationsinstrument zurückzuführen sein, und wenn man beachtet, dass eine ganze Woche zwischen diesen Beobachtungen liegt, so muss die Uebereinstimmung für eine gute erklärt werden.

Zusammenstellung und Mittelwerth der Horizontalintensität H_0 in der Tangentenbussole für den Stand 20,0 des Bifilarvariometers.

§ 51. Die Gauss'sche Methode hat ergeben (§ 48):

	Oct. 16	Oct. 20	
H_0 =	0,19393	0,19399	Mittel *0,19396*

Die bifilargalvanische Methode (§ 50):

1) Um die Mittelwerthe des § 50 unter gleichmässiger Berücksichtigung den einzelnen Beobachtungen aus diesen Zahlen zu erhalten, in denen zum Zwecke der Vergleichung schon die Ausschläge nach rechts und links combinirt werden mussten, ist für Oct. 14 und Oct. 21*a* je der zweite, resp. der zweite und vierte Werth wegzulassen.

	Oct. 14*a*	Oct. 14*b*	Oct. 21*a*	Oct. 21*b*	Mittel
			0,19395	0,19388	
H_0 =	0,19405	0,19406	0,19394	0,19391	
Mittel	Oct. 14 0,19406		Oct. 21 0,19393		*0,19399*

Als Resultat aus den beiden zufällig so gut wie gleichen Mittelwerthen erhalten wir also:

$$H_0 = 0{,}19398.$$

Bei den Silberniederschlägen 1881 ist also zu setzen, wenn der gleichzeitige Variometerstand $= \beta$ ist (vgl. § 13):

$$H = 0{,}19398 + 0{,}000\,083\,6\,.(20 - \beta).$$

Chemische und magnetische Strommessung 1881.

§ 52. Von den § 14 beschriebenen Voltametern kam bei allen Versuchen dasjenige mit dem Platintiegel zur Verwendung. Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 war ausserdem dasjenige mit einem Becherglase, welches beide Electroden enthielt, eingeschaltet. Bei Nr. 3, 4 und 5 aber wurde das letztere durch die zwei mit einem Heber überbrückten Bechergläser ersetzt.

Die Lösungen enthielten: die eine 20 Proc. Höllenstein von Rössler in Frankfurt, die andere 30 Proc. desgleichen von Morelli in Würzburg. Wegen ihres geringeren Widerstandes verwendete man die letztere immer im Hebervoltameter, die andere wurde bei Nr. 1 und 2 im Bechervoltameter gebraucht. Im Tiegelvoltameter wechselten beide Lösungen dementsprechend.

Am Schlusse des Versuches Nr. 2 waren auf dem Boden des Becherglases dunkle und helle Körnchen von zusammen 2,0 mg Gewicht; sie stammten offenbar von beiden Electroden, und die Kathode gab auch, je nachdem man die 2 mg hinzurechnete oder nicht, ein Mehr oder Weniger gegen den Niederschlag im Tiegel. Daher konnte bei diesem Versuch nur der letztere in Rechnung gesetzt werden.

Umgekehrt musste bei Nr. 4 der Tiegel ausgeschlossen werden; denn gegen den Schluss des Versuches wuchs der Stromausschlag in ungewöhnlicher Weise etwas an, in der letzten Minute um etwa drei Scalentheile ($1^1/_2$ Proc.). Man unterbrach den Versuch bei dem nächsten vollen Minuten-

schlage. Die mittleren Ausschläge in den letzten zwei Minuten konnten durch eine graphische Darstellung genau genug festgestellt werden, dass für das Gesammtmittel keine Unsicherheit von 0,02 Scalentheilen entsteht. Als Ursache des Stromwachsthums zeigte sich aber, dass ein feiner Ast von Silber aus dem Tiegel bis nahe an den Anodenstift herangewachsen war, und da der Tiegelniederschlag etwa 0,2 mg Silber weniger zeigte, als der im Hebervoltameter gefundene, so schloss man den ersteren von der Rechnung aus, weil vielleicht kurze Zeit hindurch schon eine metallische Zweigleitung bestanden haben konnte.

Endlich kam auch bei Nr. 3 ein Missfall anderer Art vor. Bei einer Ablesung der Tangentenbussole war der Ausschlag um 30^p kleiner als vorher und nachher. Dies rührte dem Augenschein gemäss von einem feinen Quecksilberfädchen her, welches von dem Kupferstift aus dem Commutator mit heraufgezogen war und eine Nebenleitung bildete. Man überzeugte sich, dass bei der betreffenden Versuchsreihe der Umstand nicht wieder eintrat (und füllte nachher mit reinem Quecksilber). Immerhin gingen zwei Ablesungen hierdurch für die Beobachtung verloren, und wenn man auch diesen Verlust durch Interpolation bei der Rechnung ausgleichen konnte, so mag der Mittelwerth für den Ausschlag doch um einige Hundertel Millimeter unsicher sein.

Wir werden deswegen den Resultaten von Nr. 2, 3 und 4 gegen 1 und 5 das halbe Gewicht beilegen.

§ 53. Als Beispiel sollen die Bestimmungen Nr. 1 ausführlich gegeben werden.

Die Wägungen ergaben vorher, wobei die nicht benutzten Werthe eingeklammert sind:

Tiegel		Blech	
$5^h\ 30^{min}$	14,49546 g	($2^h\ 20^{min}$	3,75944 g)
		5 10	3,75941 ;

nachher, nachdem das Auswaschen und Trocknen bei 150° bei dem Blech um $7^h 30$ beendigt worden war, bei dem Tiegel zu einer früheren nicht notirten Zeit:

	(7^h 30^{min}	15,17320 g)		(7^h 42^{min}	4,43688 g)
	8 4	15,17322		8 20	4,43690
Niederschlag . .		0,67776 g			0,67749 g
im leeren Raum .		0,67774			0,67747

Mittel $m = 0,67760$ g $\pm 0,00014$.

Der Schluss des Stromes von 10 Dan. mit eingeschalteten 20 S.-E, fand statt $6^h\,11^{min}\,0,0^{sec}$. Die Unterbrechung $6^h\,41^{min}\,0,0^{sec}$. Stromdauer also $t = 30$ Minuten. Chronometer $= 1800,12$ sec.

Die Scalenablesungen, auf richtige Millimeter reducirt, waren:

6^h $11,5^{min}$	283,15		$26,5^{min}$		947,46
12,5		947,51	27,5	283,96	
13,5	283,96		28,5		7,36
14,5		7,01	29,5	4,46	
15,5	3,76		30,5		7,31
16,5		7,21	31,5	4,76	
17,5	3,76		32,5		6,87
18,5		7,41	33,5	5,26	
19,5	3,35		34,5		6,62
20,5		7,46	35,5	5,72	
21,5	3,76		36,5		6,12
22,5		7,61	37,5	6,17	
23,5	3,45		38,5		5,77
24,5		7,46	39,5	6,38	
25,5	3,81		40,5		4,62

Mittel: $2n = 946,92 - 284,38 = 662,54$ mm $\quad n = 331,27$ mm.

(Die Deklinationsvariationen waren gleichfalls notirt, aber von so geringem Betrage ($\pm 0,3$ mm höchstens), dass sie sich aus obiger Mittelnahme von selbst herausheben.)

Der Scalenabstand betrug $A = 3055,0$ mm. Hieraus folgt $\operatorname{tg} 2\omega' = 321,27/3055,0$, $\omega' = 3^0 5' 39,5''$. Die Correction wegen des Heraustretens aus den Windungsebenen (§ 15) beträgt $+ 0,2''$, also $\omega = 3^0 5' 39,7''$.

Das Bifilarvariometer stand:

um	6^h 13^{min}	19	23	26	31	36	40^{min}
auf	18,88	18,87	18,82	18,71	18,66	18,66	$18,66^p$

im Mittel also auf $18,77^p$. Die in Rechnung zu setzende Horizontalintensität ist hiernach (§ 51):

$$H = 0,19398 + 0,0\,000\,836\,.\,(20 - 18,77) = 0,19408.$$

Die mittlere Stromstärke also (§ 15):

$$i = 3,2072\;H \operatorname{tg} w = 0,033647\;[\text{cm, g}] = 0,33647\;\text{Am}.$$

Die Strommenge beträgt $i.t = 60{,}570$ [cm, g] = 605,70 Coul. Das electrochemische Aequivalent des Silbers findet sich:

$$E = \frac{m}{it} = \frac{0{,}67760}{60{,}570} = 0{,}011\,187\,[\mathrm{cm}, \mathrm{g}] = 1{,}1187\,\frac{\mathrm{mg\ Silber}}{\mathrm{sec\ Amp.}}.$$

§ 54. Zusammenstellung der Resultate 1881.

Tangentenbussole. Scalenabstand Oct. 19: 3055,0; Oct. 22: 3050,1 mm.

Datum	Nr.	Bif.-Var.	H[cm,g]	$2n$	ω	i[cm, g]	t	it
		p		mm			sec	
Oct. 19	1	18,77	0,19408	662,54	3° 5′ 39,7″	0,033649	1800,1	60,573
„ „	2	18,26	0,19412	494,66	2 18 51,4	0,025161	3000,2	75,487
Oct. 22	3	19,31	0,19403	435,65	2 2 32,9	0,022193	1980,1	43,945
„ „	4	18,54	0,19410	402,74	1 53 19,1	0,020527	2640,2	54,196
„ „	5	16,21	0,19429	403,46	1 53 31,2	0,020584	3000,2	61,757

Silberniederschläge.

Nr.	Tiegel	Blech	m	$A = \frac{m}{it}$	Gewicht
	g	g	g		
1	0,67774	0,67747	0,67760	0,011 186	1
2	0,84400	—	0,84400	0,011 181	½
3	0,49137	0,49127	0,49132	0,011 180	½
4	—	0,60601	0,60601	0,011 182	½
5	0,69048	0,69090	0,69069	0,011 184	1

Das Mittel aus der Messung 1881 liefert also:

$$E = 0{,}0111\,833\,[\mathrm{cm}, \mathrm{g}], \text{ oder } E = 1{,}11833\,\frac{\mathrm{mg\ Silber}}{\mathrm{sec\ Amp.}}.$$

Bobachtungen 1883.

Erdmagnetismus.

§ 55. Ueber die einfach verlaufenden Beobachtungen ist nicht viel zu bemerken, auch verlohnt sich eine Wiedergabe im einzelnen hier nicht. Als Erläuterung für die vollständige Reduction und als Beispiel, wie man auch in der Zeit einer mässigen magnetischen Störung zu guten Zahlen gelangen kann, soll der erste Satz October 6 nachstehend zusammengestellt werden. Bei den Deklinationsvariationen sollen die beobachteten Zahlen bei der einen Lage des Bifilarmagnets geklammert und daneben die von dem Localeinfluss des letzteren durch Subtraction von 9,83 corrigirten Zahlen geschrieben werden (vgl. § 37). Die beobachteten Einstellungen des Unifilars werden danach wegen der Dekli-

nationsschwankungen corrigirt. Bei der Mittelnahme der Intensitätsvariometer ist der ersten und letzten Ablesung das Gewicht $^1/_2$ beizulegen. Alle Zahlen bedeuten beobachtete Millimeter der Ablesescalen.

Decl. Var.	Unifilar beob.	Unifilar corrig.	$2n'$	Absol. Bifil.	$2n$	Bif.-Var.	Abl.-Var.
						15,0°	15,25°
718,3	121,1	120,8	335,28	102,6	395,45	300,0	98,4
(28,0) 18,17	456,25	456,08	5,33	498,05	5,35	300,3	8,35
19,1	121,85	120,75	5,28	102,7	5,25	299,4	8,1
(29,05) 19,22	457,25	456,03	5,13	497,95	5,15	8,7	8,05
19,3	122,2	120,9	5,23	102,8	5,2	8,0	7,9
(27,9) 18,07	456,2	456,13	5,23	498,0	5,2	8,85	8,0
18,3	121,2	120,9	5,18	102,8	5,05	7,6	7,8
(27,8) 17,97	456,05	456,08	5,23	497,85	5,05	7,15	7,7
18,0	120,85	120,85		102,8		6,65	7,6
		Mittel =	335,24		395,21	298,54	97,99
		Corr. =	+0,04		+0,11	+2,17	−1,89
			335,28		395,32	300,71	96,10

Die zwei ersten Correctionen betreffen Theilfehler, die anderen die Temperatur der Variometer (§ 13). Bei dem Bifilarvariometer ist darin eine Correction $-0{,}22^p$ wegen der Verschiebung des Controlspiegels inbegriffen (vgl. § 13).

Man sieht den Rückgang der beiden Variometer durch eine allmähliche Abnahme von n/n' in diesen Versuchen deutlich ausgesprochen.

§ 56. Ebenso ist jeder der folgenden sieben Sätze berechnet worden. Dieselben ergaben:

		Unifilar[1] $2n'$ mm	Bifilar $2n$ mm	Bif.-Var.	Abl.-Var.
1. Oct.	süd	334,82	396,18	309,44	98,45
	nord	336,83	395,95	310,07	98,79
	süd	334,74	396,07	310,25	98,86
	nord	337,17	396,17	310,30	98,89
	Mittel	335,89	396,09	310,01	98,75
6. Oct.	süd	335,28	395,32	300,71	96,10
	nord	337,49	394,91	296,58	94,95
	süd	335,60	394,75	294,02	94,29
	Mittel	336,46	394,97	296,97	95,07

1) Der Bifilarmagnet hängt nach diesen Zahlen dem Nordpunkt des Unifilars etwas näher als dem Südpunkt. Die hieraus folgende Correction der Mittelwerthe ist verschwindend klein.

Am 6. October sind natürlich die beiden Beobachtungen „Unifilar süd“ zunächst zu einem Mittel zusammengefasst worden.

§ 57. Mit Hülfe der auf der vorigen Seite zusammengestellten Zahlen, der Formeln des § 45 und der Localeinflüsse § 12 berechnet sich:

	H beob.	*H* Tang.-Buss.	Bif.-Var.	Abl.-Var.
1. October	0,19411	0,19407	310,01	98,75
6. October	0,19366	0,19362	296,97	95,07
	Mittel	0,19385	303,49	96,91

Es bedeutet hiernach für die Nadel der Tangentenbussole der Stand p des Bifilarvariometers die Intensität (§ 13):

$$H = 0{,}19385 + (\beta - 303{,}5) \, . \, 0{,}000\,042$$

und für den Stand α des Ablenkungsvariometers:

$$H = 0{,}19385 + (\alpha - 96{,}91) \, . \, 0{,}000\,124.$$

Ein Vergleich dieser Ausdrücke mit den obigen Bestimmungen gibt:

	beob.	berechnet aus Bif.-Var.	berechnet aus Abl.-Var.
1. October	0,19407	0,19412	0,19408
6. October	0,19362	0,19358	0,19362

Das Ablenkungsvariometer zeigt keine Abweichungen. Diejenigen des Bifilarvariometers würden $\pm 1^p$ dieses Instrumentes entsprechen. Mit Rücksicht auf fünf Tage Zwischenzeit muss man unter allen Umständen sehr zufrieden hiermit sein.

Silberniederschläge und Tangentenbussole 1883.

§ 58. Gebraucht wurde stets das Tiegelvoltameter und das Becherglasvoltameter mit der Kathode in dem Glasschälchen (§ 14). Lösungen waren im Becherglas 20 Proc. Höllenstein von Rössler, im Tiegel 40 Proc. desgleichen von Morelli. Die Tiegelbeobachtung Nr. 4 fällt weg (§ 14), und der Versuch erhält das Gewicht $^1/_2$. Sonstige Zwischenfälle kamen nicht vor.

Mittlere Stände der Variometer und Erdmagnetismus H für die Strommessungen.

Datum	Nr.	Bif.-Var.	H	Abl.-Var.	H	H mittel
3. October	1	311,6	0,19419	99,34	0,19415	0,19417
4. "	2	304,9	0,19391	97,27	0,19389	0,19390
4. "	3	310,9	0,19416	99,08	0,19412	0,19414
5. "	4	310,7	0,19415	98,91	0,19409	0,19419

Tangentenbussole. ($i = 3{,}15739\ H . \mathrm{tg}\ \omega$; p. 27).

Nr.	Scal.-Abst.	$2n$	ω	H	i	t	$i . t$
	mm	mm		[cm, g]	[cm, g]	sec	
1	2993,8	928,86	4° 24′ 32,8″	0,19417	0,047 271	2400,2	113,458
2	2993,8	803,51	3 49 18,2	0,19390	0,040 896	2700,2	110,428
3	2993,6	788,46	3 45 4,0	0,19414	0,040 188	2700,2	108,516
4	2993,7	506,43	2 25 2,6	0,19413	0,025 875	3180,2	82,290

Silberniederschläge.

Nr.	Tiegel	Blech	m	$= \frac{m}{it}$	Gewicht
	g	g	g		
1	1,26856	1,26871	1,26864	0,011 182	1
2	1,23502	1,23475	1,23488	0,011 183	1
3	1,21359	1,21343	1,21351	0,011 183	1
4	—	0,92003	0,92003	0,011 180	$^1/_2$

Also Mittel 1883:

$$E = 0{,}011\ 1822\ [\mathrm{cm, g}].$$

Vergleich der beiden Resultate.

§ 59. Mit dem Mittelwerthe von 1881 (§ 54): 0,0111833 stimmt der zweite auf $^1/_{10000}$ überein. Trotz der auf die Messung verwandten Sorgfalt müssen wir diesen Grad von Uebereinstimmung als einen mehr oder weniger zufälligen hinnehmen. Eine ungünstige Summirung der Beobachtungsfehler würde einen Unterschied von mehreren Zehntausendteln bewirkt haben können. Indessen ist es ja, in Uebereinstimmung mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung, eine gewöhnliche Erscheinung, dass die Beobachtungsfehler sich in grösseren Messungsreihen grösstentheils wieder herausheben. Auch die seit unserer ersten Veröffentlichung vorgenommene vollständige Revision der Rechnung, bei welcher eine Anzahl kleiner

Einflüsse neu berücksichtigt worden sind, hat ja an dem damals veröffentlichten Resultate kaum etwas geändert.

Auch wenn man die den einzelnen Resultaten gegebenen Gewichte, oder auch die Gruppirung bei früheren Mittelnahmen, etwa für den Erdmagnetismus 1881 abändert, so wird das Resultat dadurch nicht merklich beeinflusst. Da nun bei beiden Beobachtungsreihen durchaus verschiedene Instrumente gebraucht worden sind, so gibt die Uebereinstimmung eine gewisse Sicherheit, dass erhebliche constante Fehler vermieden wurden.

Schlussresultat.

§ 60. Das electrochemische Aequivalent des Silbers ist:

$$E = 0{,}011\,183\ [\mathrm{cm}^{-1/2}\,\mathrm{g}^{1/2}],$$

oder der Strom 1 Ampère hat in einer Secunde die Zersetzungsproducte:

1,1183 mg Silber, 0,3280 mg Kupfer, oder 0,010 386 mg Wasserstoff, 0,09327 mg Wasser oder endlich 0,1740 ccm Knallgas von 0^0 und 760 mm Druck. Das letztere Resultat stimmt auf $^1/_2$ Proc. mit dem von Weber aus seiner ersten Messung abgeleiteten Werthe.

Würzburg und Hannover, November 1885.

II. *Ueber Doppelbrechung des Lichtes in Metallschichten, welche durch Zerstäuben einer Kathode hergestellt sind; von A. Kundt.*

Bei meinen Versuchen über die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes habe ich die zu benutzenden durchsichtigen Schichten von Eisen, Cobalt und Nickel galvanoplastisch auf dünnen, durchsichtigen, auf Spiegelglas eingebrannten Platinflächen niedergeschlagen.

Da die mikroskopische Betrachtung dieser Platinspiegel ergab, dass die Platinschicht das Glas nicht immer in einer völlig gleichmässig cohärenten Schicht bedeckte, und andererseits das Platin das durchgehende Licht durch Absorption

nicht unerheblich schwächt, habe ich versucht, die Metalle Eisen, Cobalt und Nickel direct auf Glas durch electrische Entladungen im Vacuum niederzuschlagen.

Bekanntlich wird die Kathode in einem Geissler'schen Rohr bei geeigneter Stärke der electrischen Entladung zerstäubt, und setzt sich das Metall an den Rohrwänden als spiegelnde Schicht ab. Hr. Wright[1]) hat bereits auf diese Weise mit geeigneten Apparaten auf ebenen Glasstücken schöne, durchsichtige Spiegel der verschiedensten Metalle erhalten. Der von mir benutzte Apparat war dem Wright'schen ähnlich. Ein etwa 10 cm weiter, vertical gestellter, beiderseits offener Glascylinder kann oben und unten durch abgeschliffene Glasplatten geschlossen werden, in welche verticale Glasröhren eingekittet sind. In die untere ist eine Aluminiumelectrode eingeschmolzen; in der oberen befindet sich die Kathode aus dem Metall, welches zerstäubt werden soll. Dieselbe ist in ein engeres Rohr eingeschmolzen, welches mit einem Kautschukstopfen in das eingekittete Rohr eingesetzt wird. Diese Anordnung erlaubt, die Kathode leicht zu wechseln. Die Glasplatte, auf welcher sich der Niederschlag bilden soll, wird auf einen Glasdreifuss horizontal unter die vertical abwärts gerichtete Kathode gelegt. Durch eine Quecksilberluftpumpe wird der Apparat bis zu hinreichender Verdünnung ausgepumpt. Die electrischen Entladungen lieferte ein grosser Inductionsapparat, der durch 3—6 Bunsen'sche Elemente erregt wurde.

Ist das Metall der Kathode leicht oxydirbar, so muss aus dem Apparat mit der grössten Sorgfalt aller Sauerstoff und Wasserdampf entfernt werden. Es wurde dies durch oftmaliges Einleiten von möglichst reinem und trockenem Wasserstoff erreicht. Bei genügender Sorgfalt kann man, wie schon Wright gezeigt hat, selbst sehr leicht oxydirbare Metalle, wie Eisen, metallisch niederschlagen. Die Kathode zerstäubt meist gut und schnell, wenn dieselbe rothglühend ist; doch muss man für jedes Metall die geeignetsten Bedingungen bezüglich des Gasdrucks im Apparat und der Stärke

1) Wright, Sill. Journ. Jan. 1877 u. Sept. 1877.

der electrischen Entladungen aufsuchen. Die auf die angegebene Weise niedergeschlagenen Metallspiegel erweisen sich unter dem Mikroskop im durchfallenden Licht als völlig cohärent und homogen; sie zeigen meist, auch wenn sie anscheinend ganz oxydfrei sind, Newton'sche Ringe, die besonders deutlich und schön sichtbar sind, wenn die Platten bei ziemlich schiefer Incidenz des Lichtes mit einem Nicol'schen Prisma betrachtet werden. Als ich dieselben aber behufs der Untersuchung der electromagnetischen Drehung zwischen gekreuzte Nicols brachte, fand ich zu meiner Ueberraschung, dass die Spiegel doppelbrechend waren. Es wurde bald festgestellt, dass nicht das Glas bei der Herstellung der Metallschichten dauernd doppelbrechend geworden war, sondern dass die dünnen Metallschichten selbst die beobachtete optische Erscheinung bedingten. Die Axen der Doppelbrechung, d. h. die Schwingungsebenen, nach denen diejenige des einfallenden, geradlinig polarisirten Lichtes zerlegt wird, lagen an den verschiedenen Stellen der Spiegel in verschiedenen Richtungen. Um zu erkennen, ob an jeder Stelle der Platte die Doppelbrechung in bestimmter Weise zur Lage der Kathode orientirt sei, wurde letzterer die möglichst einfache Form gegeben. Bei allen folgenden Versuchen bestand, wenn nicht speciell anderes bemerkt ist, die Kathode aus einem geraden, etwa 2 cm langen und 0,2—0,5 mm dicken Draht. Unter demselben, der im Apparat vertical abwärts gerichtet war, befand sich die horizontale Glasplatte in 2 bis 12 mm Abstand.

Das Metall setzt sich bei dieser Anordnung direct unter der Kathode in grösster Dicke ab; von diesem Punkte nimmt die Dicke in allen Radien continuirlich ab. Man erhält, ähnlich wie bei der Herstellung der Nobili'schen Ringe, eine conische Metallschicht. Die Spitze des Conus liegt genau im Fusspunkt der Kathode. Als Metall eignet sich am besten Platin. Dasselbe schmilzt sich leicht in Glas ein, zerstäubt leicht und ist nicht oxydirbar. Die meisten der Versuche wurden daher mit Platin angestellt. Dieselben Erscheinungen zeigten aber auch die übrigen Metalle, mit denen Versuche angestellt wurden, nämlich Palladium, Gold, Silber,

Eisen und Kupfer. Betrachtet man nun einen solchen conischen Spiegel zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen bei Benutzung von parallelem Sonnenlicht entweder mit blossem Auge oder besser mit einem schwach vergrössernden Fernrohr, so zeigt sich ein helles Feld, durchzogen von einem schwarzen Kreuz. Der Mittelpunkt des Kreuzes liegt an der Spitze der conischen Metallschicht, also in dem Punkt, über welchem sich die Kathode befand; die Arme des Kreuzes fallen zusammen mit den Schwingungsrichtungen des Lichtes im polarisirenden und analysirenden Nicol. Ist die Erscheinung durch Doppelbrechung hervorgerufen, so liegen mithin die Axen der Doppelbrechung an jeder Stelle in der Richtung der Radien von der Spitze der conischen Schicht und normal zu diesen Radien.

Es wurde sodann die Reflexion des Lichtes von den Platten untersucht. Durch ein Nicol polarisirtes Licht fiel möglichst senkrecht auf eine der conischen Platten; das reflectirte Licht wurde durch ein zweites, zum ersten gekreuztes Nicol analysirt. Es zeigte sich dann bei der Reflexion des Lichtes die gleiche Erscheinung wie beim Durchgang desselben, d. h. das schwarze Kreuz im hellen Feld, und zwar sowohl wenn die Reflexion an dem Metall in Luft erfolgte, wie dann, wenn die Glasseite dem einfallenden Licht zugekehrt war, sodass letzteres erst das Glas durchstrahlte und an der Grenzfläche zwischen Glas und Metall reflectirt wurde. Besonders hervorgehoben mag noch werden, dass die Erscheinung sowohl beim Durchgang des Lichtes, wie bei der Reflexion noch in ausserordentlich dünnen Metallschichten, welche das durchgehende Licht nur wenig absorbiren, deutlich auftrat. Andererseits sieht man das Kreuz im reflectirten Licht auch an Metallschichten, welche eine solche Dicke haben, dass sie völlig undurchsichtig sind. Die Erscheinung bei der Reflexion kann mithin nicht dadurch zustande kommen, dass das Licht die Metallschicht zweimal, d. h. hin und zurück durchläuft.

Es fragt sich nun, wie ist die beobachtete Erscheinung zu erklären; sind wirklich die dünnen Metallschichten doppelbrechend, und zwar so, dass diese Doppelbrechung selbst im

reflectirten Licht auftritt, und wenn dies der Fall, wodurch ist die Entstehung dieser Doppelbrechung bedingt?

1. Zunächst könnte man, wie schon oben angedeutet ist, meinen, dass nicht die Metallschicht, sondern das Glas doppelbrechend sei. Bei den electrischen Entladungen wird das Glas stark erwärmt. Diese Erwärmung ist jedenfalls direct unter der Kathode am stärksten. Indem das Glas sich hernach abkühlt, könnte es in einem Zustand der Spannung bleiben, welcher die beobachtete Doppelbrechung bedingt. Diese Annahme ist aber nicht zulässig. Es wurden sorgfältig Glasstücke ausgewählt, welche auch bei Benutzung von intensivstem Sonnenlicht keine Doppelbrechung durch Spannung oder schnelle Abkühlung zeigten, dann im Apparat mit der Metallschicht überzogen. Wurde dann hernach die Metallschicht von dem Glas wieder abgewischt, so erwies sich dasselbe auch noch völlig einfach brechend. Wird nur ein Theil der Metallbelegung weggewischt, so ist zwischen Nicol'schen Prismen die Doppelbrechung nur genau so weit sichtbar, als das Metall reicht. Bergkrystall wird durch Erwärmen und Abkühlen nicht erkennbar in seiner Doppelbrechung geändert. Es wurde daher eine Metallschicht auf eine parallel der Axe geschnittene Bergkrystallplatte niedergeschlagen. Bei der Untersuchung derselben auf Doppelbrechung wurde die unbelegte Seite der Quarzplatte dem einfallenden Licht zugewandt, und zwar so, dass die Richtung der Axe mit der Polarisationsebene des Polarisators zusammenfiel. Das polarisirte Licht geht dann ohne jede Aenderung seines Schwingungszustandes durch die Krystallplatte bis zur Metallbelegung. Die beim Durchgang durch die belegte Platte beobachtete Doppelbrechung war genau die gleiche, wie bei den auf Glas niedergeschlagenen Spiegeln.

Völlig ausgeschlossen scheint mir endlich die Annahme, dass die Erscheinung durch die Platten, auf welchen die Spiegel niedergeschlagen sind, bedingt werde, dadurch zu sein, dass, wie oben angegeben, dieselbe auch bei der Reflexion des Lichtes von dicken, völlig undurchsichtigen Metallschichten auftritt.

2. Es wäre möglich, dass die Erscheinung zwischen ge-

kreuzten Nicol'schen Prismen, das schwarze Kreuz in hellem Gesichtsfeld, zwar durch die Metallschichten hervorgerufen würde, aber nicht dadurch, dass dieselben doppelbrechend sind, sondern dadurch, dass dieselben eine conische Form haben.

Es sei die Glasplatte mit der Metallbelegung senkrecht zur Richtung der parallelen geradlinig polarisirten Lichtstrahlen; die mit Metall belegte Seite sei dem Beobachter zugewendet, dann geht das Licht, wenn Glas und Metall nicht doppelbrechend sind, ohne Aenderung der Polarisationsebene bis zur vorderen Grenzfläche zwischen Metall und Luft. Da diese Grenzfläche conisch ist, so tritt an jeder Stelle eine Brechung der Strahlen beim Austritt aus dem Metall ein. Durch diese Brechung wird an allen den Stellen, an welchen nicht die Brechungsebene parallel oder senkrecht zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ist, die Lage der Polarisationsebene geändert. Von allen den Strahlen, deren Polarisationsebene geändert ist, geht eine Componente durch ein analysirendes Nicol, dessen Polarisationsebene senkrecht zur Polarisationsebene des einfallenden Lichtes ist, hindurch. Von den Strahlen, deren Polarisationsebene bei der Brechung nicht geändert ist, geht keine Componente durch das analysirende Nicol.

Es ist also klar, dass eine conische Schicht eines einfach brechenden Körpers zwischen zwei gekreuzten Nicols das oben angegebene Bild, helles Gesichtsfeld mit schwarzem Kreuz, zeigen muss. Für die Reflexion von einer conischen Fläche gilt das Gleiche, was soeben für die Brechung gesagt wurde; eine conische Schicht muss zwischen gekreuzten Nicols, also auch bei Reflexion die gleiche Erscheinung zeigen. Indessen wird die Aenderung in der Polarisation bei der Brechung in unserem Fall nur eine ausserordentlich geringe sein können, da die Seiten des Metallconus nur eine äusserst geringe Neigung gegen die Glasfläche haben. Wird schon hierdurch wahrscheinlich, dass die beobachtete Erscheinung nicht durch die conische Form der Schicht bedingt sein kann, so wird durch den Umstand, dass das schwarze Kreuz im hellen Feld auch, wie oben angegeben, beobachtet wird,

wenn das Licht an der Grenzfläche von Glas und Metall reflectirt wird, bestimmt und sicher ausgeschlossen, dass die conische Form der Metallschicht die Erscheinung hervorrufe. Die Grenzschicht zwischen Glas und Metall ist nicht conisch, sondern eben.

3. Es muss daher angenommen werden, dass die im Vacuum durch die electrischen Entladungen niedergeschlagenen Metallschichten in Wirklichkeit doppelbrechend sind, und zwar in der oben angegebenen Weise, dass an jeder Stelle die Axen der Doppelbrechung radial zum Fusspunkt der Kathode und senkrecht zu diesen Radien liegen. Es bleibt nur festzustellen, wodurch die Doppelbrechung entsteht; ob die Metallschicht wie eine ungleich gespannte elastische Membran oder wie eine schnell gekühlte, kreisrunde Glasplatte, deren Doppelbrechung ebenfalls durch elastische Spannung bedingt ist, zu betrachten sei, oder ob man annehmen muss, dass die Metallschicht im eigentlichen Sinn krystallinisch sei.

Kreisrunde Tropfen von Leim und ähnlichen Substanzen, die auf einer Platte eingetrocknet sind, zeigen, wie dünne, kreisrunde, schnell gekühlte Glasplatten, wie Stärkekörner etc., zwischen gekreuzten Nicol'schen Prismen gleichfalls ein dunkles Kreuz im hellen Gesichtsfeld; der Schnittpunkt des Kreuzes liegt auch hier in der Mitte der kreisrunden Tropfen oder Scheiben. Da nun die Glasplatte, auf der das Metall abgesetzt wird, ebenso wie letzteres, bei der Entladung stark erwärmt wird, und diese Erwärmung direct unter der Kathode jedenfalls am stärksten ist, so könnte man vermuthen, dass nach der Abkühlung, zwar nicht in der Glasplatte, aber in der Metallschicht eine radiale Spannung bestehen bleibt, welche die Schicht doppelbrechend macht.

Mannigfach variirte Versuche haben mir indess gezeigt, dass die Annahme einer solchen elastischen Spannung, welche die Doppelbrechung bedingt, nicht wohl aufrecht zu erhalten ist. Es ist erstens schwer einzusehen, warum, wenn die Metallschicht eine solche erhebliche Spannung besitzen sollte, nicht auch das Glas, auf welchem sich dieselbe befindet, bei der Herstellung dauernd gespannt, also doppelbrechend sein

sollte. Glas ist optisch ja so ausserordentlich empfindlich für Spannungen; die kleinsten elastischen Deformationen bedingen im Glas sehr starke Doppelbrechung. Wischt man indess die Metallschicht vom Glas ab, so zeigt dieses, wie oben angegeben, wenn es vor der Belegung mit Metall keine Doppelbrechung zeigte, auch nach dem Abwischen keine Spur derselben.

Wurde ferner eine Glasplatte auf chemischem Wege mit einer dickeren Silberschicht überzogen, oder auf eine Glasplatte ein Goldblatt eben aufgelegt, sodass es glatt haftete, oder wurde endlich ein mit einer dickeren Platinschicht überzogenes Glas benutzt, und auf dem Metall dieser Stücke im Vacuum durch die Entladung des Inductoriums eine conische Schicht von Platin oder einem anderen Metall niedergeschlagen, so zeigte diese conische Schicht im reflectirten Licht zwischen Nicols das schwarze Kreuz in gewohnter Weise. Liess man indessen das polarisirte Licht von der Glasseite, sodass es durch diese hin und zurück lief, an der nicht durch Inductionsentladung niedergeschlagenen Metallfläche reflectiren, so zeigte sich keine Spur des schwarzen Kreuzes, zum Beweise, dass das Glas nicht doppelbrechend, also auch nicht gespannt sei.

Sodann kann man folgende Ueberlegung machen.

Denkt man sich auf einer Glasfläche eine ganze Menge dicht aneinander liegender Leimtropfen, so würde jeder derselben beim Eintrocknen doppelbrechend und würde für sich ein kleines schwarzes Kreuz zeigen, ein grosses, das ganze Gesichtsfeld durchziehendes schwarzes Kreuz, dessen Schnittpunkt an einer g a n z b e s t i m m t e n Stelle liegt, kann hierbei nicht erhalten werden. Verhielte sich die Metallschicht wie eine gespannte Leimschicht, wäre sie durch Spannung doppelprechend, so könnte man den Fall der aufgespritzten Leimtröpfchen damit nachahmen, dass man das Metall nicht in cohärenter Schicht, sondern in lauter kleinen Fleckchen niederschlägt. Ich habe das in der Weise erreicht, dass ich die Glasplatte, auf welcher das Metall sich ablagern sollte, vorher mit sehr feinem Sand bestreute. Nachdem die Platte aus dem Apparat genommen war, wurde der Sand ausge-

schüttet, das Metall sass dann auf der Platte in lauter kleinen Fleckchen.

Zwischen Nicols betrachtet, zeigte sie nichtsdestoweniger sehr schön das schwarze Kreuz, und lag der Schnittpunkt desselben wie immer genau im Fusspunkt der Kathode.

Wäre elastische Spannung die Ursache der Doppelbrechung, so müsste es auch wohl möglich sein, Doppelbrechung in Metallschichten zu erzeugen, indem man in denselben auf irgend andere Weise Spannungen hervorruft. Am leichtesten wird dies in anderen isotropen Körpern erreicht durch ungleiches Erwärmen. Setzt man auf eine Glasplatte, selbst auf eine sehr dünne, einen heissen Draht mit der Spitze auf, so sieht man zwischen Nicol'schen Prismen bei durchgehendem Lichte sofort das schwarze Kreuz mit dem Schnittpunkt an der Berührungsstelle des Drahtes. Nimmt man statt der Glasplatte ein in einem Rahmen aufgespanntes Goldblättchen, so erhält man bei Berührung mit dem heissen Draht weder im durchgehenden, noch im reflectirten Lichte das Interferenzbild. Man erhält letzteres ebensowenig, wenn man bei einem platinirten oder versilberten Glase einen heissen Draht auf die Metallschicht setzt und das vom Metall reflectirte Licht zwischen Nicols betrachtet. Auch bei einer im Vacuum durch electrische Entladung niedergeschlagenen Platinschicht, die das schwarze Kreuz bei der Reflexion sehr schön zeigte, konnte durch Aufsetzen eines heissen Drahtes an irgend einer Stelle das Kreuz im reflectirten Licht nicht in erkennbarer Weise verändert werden. Ebensowenig zeigte sich eine Doppelbrechung bei der Reflexion, als ein mit Metall belegtes Stück Glas gezogen oder gepresst wurde.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die Spannungen, welche man durch ungleiches Erwärmen oder durch mechanischen Zug in den benutzten dünnen Metallschichten erzeugen kann, eine nachweisbare Doppelbrechung, die bei der Reflexion zu erkennen wäre, nicht hervorzurufen im Stande sind.

4. Nach den vorstehenden Versuchen scheint es unwahrscheinlich, dass ein Zustand elastischer Spannung, vergleichbar dem in eingetrockneten Leimstücken oder gekühlten

5*

Gläsern, die Doppelbrechung der Metallschichten bedingt. Es bleibt mithin, soviel ich sehe, nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass die Metalltheilchen durch irgend eine Ursache sich auf der Glasplatte krystallinisch anordnen. Man könnte zunächst vermuthen, dass diese krystallinische Anordnung in der Weise zu Stande kommt, dass kleine Krystallindividuen, die sich aus dem von der Kathode ausgesandten Metall bilden, sich in einer bestimmten Richtung radial anordnen, wie ja oft aus einer Lösung doppelbrechender Krystalle eine radial angeordnete flache Druse sich ausscheidet. Eine solche flache Druse kann dann auch im Polarisationsapparat bei parallelem Lichte ein schwarzes Kreuz zeigen, dessen Schnittpunkt im Mittelpunkt der Druse liegt. In diesem Falle müssen aber die kleinen Krystallindividuen an und für sich doppelbrechend sein. Von den oben genannten Metallen, mit denen Spiegel hergestellt wurden, sind nun aber Silber, Gold und Kupfer für gewöhnlich regulär. Mithin fällt auch diese Annahme fort, man müsste denn annehmen, dass auch die genannten Metalle in verschiedenen Krystallsystemen krystallisiren können. Lässt man diese, soviel ich weiss, bisher unerwiesene Annahme fallen, so muss irgend eine besondere Einwirkung in unserem Falle die Anordnung der Theilchen so modificiren, dass die Schicht doppelbrechend wird. Die einzige Kraft, die für diesen Zweck in Betracht kommen kann, scheint mir die electrische Wirkung zwischen der Kathode und den weggeschleuderten Theilchen zu sein. Da die Entladungen in dem Apparate discontinuirlich sind, so ist jedenfalls anzunehmen, dass jedes fortgeschleuderte Molecül mit Electricität geladen ist. Ist die Anordnung der Electricität auf dem Molecül infolge der Gestalt desselben oder aus irgend einem anderen Grunde nicht eine allseitig gleiche, so wird durch die Electricität der Kathode jedes Molecül während seiner Bewegung gerichtet werden, und alle Molecüle werden auf der Glasplatte in einer bestimmten Weise orientirt sich absetzen. Die Orientirung wird von der Form der Electrode und der Lage der Platte zu derselben abhängen müssen. Ist die Kathode ein einfacher Draht, und befindet sich vertical unter

derselben die Glasplatte, so muss die Orientirung vom Mittelpunkt der Kathode auf allen Radien die gleiche sein, sodass die beschriebene Art der Doppelbrechung auftritt.

Ich betrachte die hier ausgesprochene Anschauung über die Entstehung der Doppelbrechung der Schichten als eine hypothetische; sichere Beweise vermag ich für dieselbe nicht zu geben. Nicht im Widerspruch mit derselben scheinen mir die mannigfachen Modificationen des Versuches zu sein, die erhalten wurden, als die Form der Electroden oder die Lage der Platte zur Kathode geändert wurde. Es ergab sich immer, dass die Doppelbrechung an jeder Stelle in bestimmter Weise zur Kathode orientirt war.

Bei gleichzeitiger Benutzung zweier etwa 7—8 mm voneinander abstehender vertical abwärts gerichteter Electroden wurde eine Metallschicht erhalten, die zwei schwarze Kreuze zwischen Nicol'schen Prismen zeigte; der Mittelpunkt der Kreuze lag in den Fusspunkten der beiden Kathoden, und die Aeste jedes Kreuzes, wie immer, in den Richtungen der Polarisationsebenen des Polarisators und Analyseurs.

Ist das Metall der Kathode leicht oxydirbar, wie Eisen oder Kupfer, und ist aus dem Versuchsapparat nicht aller Sauerstoff entfernt, so oxydiren sich die von der Kathode ausgehenden Theilchen sofort, und man erhält dann nicht einen metallischen Spiegel, sondern eine Oxydschicht; dieselbe zeigt meist sehr schöne concentrische Interferenzfarbenringe, ähnlich den Nobili'schen Ringen. Diese Oxydschichten zeigen indessen im Polarisationsapparat, soweit meine Erfahrung geht, keine Doppelbrechung. Nimmt man einen guten, nicht oxydirten Spiegel von Eisen oder Kupfer, der die Doppelbrechung zeigt, und erhitzt die Platte in der Luft, sodass die Metallschicht sich in Oxyd verwandelt, so ist, sobald die Oxydation vollständig geworden, auch jede Spur von Doppelbrechung verschwunden. Solange unter der oberflächlich oxydirten Schicht sich noch eine dünne Metallschicht befindet, zeigt diese immer noch Doppelbrechung. — Nimmt man dagegen eine mit einer conischen, doppelbrechenden Platinschicht belegte Glasplatte, so mag man erhitzen, solange und so stark man will, es tritt hernach beim Abkühlen

die Doppelbrechung wieder genau in der gleichen Weise, wie vor dem Erhitzen hervor.

Der Zweck nachstehender Mittheilung war hauptsächlich, daraufhinzuweisen, dass die durch Zerstäuben der Kathode erhaltenen Metallspiegel Erscheinungen der Doppelbrechung zeigen; eine definitive Erscheinung darüber, ob diese Doppelbrechung durch Spannung der Schicht oder durch krystallinische Anordnung der Theilchen, mag diese nun lediglich durch die Molecularkräfte oder unter Mitwirkung electrischer Kräfte zu Stande kommen, werden erst weitere Versuche liefern können. Ich habe nur versucht, die mir möglich scheinenden verschiedenen Erklärungen der Erscheinung zusammenzustellen und anzugeben, was gegen jede der Erklärungen einzuwenden ist. Für die weitere Erkenntniss ist es jedenfalls zunächst nöthig, den Betrag der Doppelbrechung in verschiedenen Fällen zu bestimmen und zu ermitteln, ob alle Metalle den gleichen Sinn der Doppelbrechung zeigen, d. h. ob bei allen die Componente der Schwingung parallel oder senkrecht zum Radius gegen die andere beschleunigt wird, oder ob die verschiedenen Metalle sich in dieser Beziehung verschieden verhalten. Bezüglich der Stärke der Doppelbrechung lässt sich schon auf Grund obiger Versuche, ohne Messungen, vermuthen, dass dieselbe eine sehr erhebliche ist. Wie schon angegeben, zeigen noch ausserordentlich dünne Schichten das schwarze Kreuz sehr deutlich.

Auf Grundlage einiger Messungen der Dicke durch Wägung möglichst wenig conischer, ziemlich dicker, aber noch durchsichtiger Spiegel glaube ich nicht zu viel zu sagen, wenn ich angebe, dass noch Spiegel, deren Dicke in der Mitte weniger als 0,00001 mm beträgt, deutliche Doppelbrechung zeigen. Nimmt man an, dass bei einem Spiegel dieser Dicke der Gangunterschied nur $^1/_{100}$ Wellenlänge beträgt, so ergibt sich daraus schon eine Differenz der beiden Brechungsexponenten für die *D*-Linie grösser als 0,5. In Wirklichkeit wird die Differenz der Brechungsindices wohl noch grösser sein, und wird es dann verständlich, dass auch bei der Reflexion des Lichtes von den Schichten die Doppelbrechung deutlich zu Tage tritt.

Endlich möge auch noch erwähnt werden, dass ich mehrfach auf durchsichtigen und undurchsichtigen Metallflächen electrolytisch conische Schichten niedergeschlagen habe, indem eine drahtförmige Electrode über der Metallplatte sich befand. Die auf electrolytischem Wege erhaltenen Metallschichten zeigten die oben besprochene regelmässige Doppelbrechung nicht.

Nachdem das Vorstehende bereits geschrieben war, habe ich an einigen Silberspiegeln, die von Hrn. Dessau in meinem Laboratorium zur optischen Untersuchung hergestellt wurden, eine weitere auffallende Beobachtung gemacht. Die durch Zerstäuben der Kathode erzeugten Silberschichten sind im durchfallenden Lichte entweder blau mit einem schwachen Stich ins Violette oder röthlichviolett, in dickeren Schichten bläulichviolett. Inwieweit die Stärke der electrischen Entladungen und die durch sie bedingte Temperatur der Kathode oder das noch im Apparat vorhandene Gas die verschiedene Färbung bedingen, konnte bisher nicht ermittelt werden.

Die blau durchsichtigen Spiegel zeigten nun, als ich sie mit der dichroiskopischen Lupe untersuchte, einen sehr starken Dichroismus. An den dünnen Rändern ist das Bild der Lupe, dessen Polarisationsebene mit dem Radius der conischen Metallschicht zusammenfällt, ganz hellblau, das andere roth mit schwachem Stich ins Violette. An den dickeren, dem Centrum näheren Stellen geht dies Roth allmählich in ein dunkles Blauviolett über; das andere Bild bleibt stets erheblich heller.

Die röthlichviolett durchsichtigen Silberspiegel zeigen geringeren Dichroismus, bei einzelnen Spiegeln ist derselbe nur mit Mühe noch wahrzunehmen. Bei Platin, Palladium und Eisen konnte ich keinen Dichroismus beobachten.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg, Nov. 1885.

III. *Ueber die specifischen Wärmen, specifischen Gewichte und Hydratationswärmen der fetten Säuren und ihrer Mischungen mit Wasser; von Ch. Lüdeking.*

(Hierzu Taf. I Fig. 1—5.)

Zu den Substanzen, welche in ihren entsprechenden physikalischen Eigenschaften Unregelmässigkeiten zeigen, gehören die unteren Glieder der Fettsäurereihe, deren Dampfdichten z. B. in eigenthümlicher Weise anomal sind.

Es schien mir daher wünschenswerth, diese Körper etwas genauer zu untersuchen. Ich beabsichtigte vor allem zu bestimmen, ob nicht vielleicht gasogene Molecüle dieser Säuren $C_nH_{2n}O_2$ in den Flüssigkeiten zu complicirten liquidogenen Gruppen $(C_nH_{2n}O_2)_m$ vereint sind, die unter bestimmten Bedingungen in m Molecüle $C_nH_{2n}O_2$ zerfallen.

Ich bestimmte dazu die specifischen Gewichte, specifischen Wärmen und Hydratationswärmen der ersten vier Glieder der Fettsäurereihe, und zwar sowohl für die Ameisensäuren als auch für deren Mischungen mit zunehmenden Mengen Wassers. Die mitgetheilten Resultate sind die Mittelwerthe aus wenigstens zwei Beobachtungen. Stimmten diese nicht sehr genau überein, so wurde die Zahl der Bestimmungen erhöht.

Die einzigen Untersuchungen in ähnlicher Richtung rühren, soweit mir bekannt, von Favre und von v. Reiss her. Die betreffenden Zahlenwerthe werde ich stets zur Vergleichung mit den von mir erhaltenen mittheilen; sie weichen von diesen nur um Grössen, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen, ab.[1])

1) Ich erfuhr nachträglich, dass J. Thomsen in seinen „Thermochemischen Untersuchungen" Versuche über die Hydratationswärmen der Fettsäuren veröffentlicht hat. Dem Gang nach stimmen seine Resultate ziemlich genau mit den meinigen überein, jedoch weichen seine absoluten Werthe oft nicht unbedeutend von den meinigen ab. Ich kann dies nur dadurch erklären, dass wir nicht unter gleichen Bedingungen experimentirt haben. Ich gedenke. in kurzem im Verein mit Hrn. Prof. E. Wiede-

Vor Anstellung der Messungen überzeugte ich mich von der Reinheit der angewandten Substanzen; dieselben waren von Kahlbaum bezogen. Sie wurden zunächst durch Rectification über Chlorcalcium entwässert und das Destillat noch einmal fractionirt. Siedepunkt, specifisches Gewicht und specifische Wärme derselben stimmten sehr genau mit den Zahlen überein, welche andere Forscher erhalten hatten, sodass dieselben als rein betrachtet werden konnten. Die Mischungen der Säuren mit Wasser wurden dadurch erhalten, dass man jeden Bestandtheil auf einer genauen Wage, die noch $^1/_{10}$ mg angab, abwog.

Die Dichten.

Diese werden mittelst eines Pyknometers mit durchbohrtem Glasstöpsel, das 9,9812 g Wasser bei 25° C. fasste, in gewöhnlicher Weise ausgeführt. Man tauchte dabei das Pyknometer in ein Wasserbad von constanter Temperatur. Die Werthe für dieselbe Substanz stimmten im hohen Grade überein. Die grösste Differenz stieg bis zu einer Einheit in der dritten Decimale, und die mittlere betrug ungefähr sechs in der vierten Decimale. In jeder Tabelle ist die Temperatur angegeben, bei der die Bestimmungen ausgeführt wurden. Die Dichten sind auf die Dichten des Wassers von derselben Temperatur und nicht von 4° reducirt, da wir die ersteren Zahlen zur Berechnung der Condensationen brauchen. Die Zahlen in den Tabellen bezeichnen unter n die Zahl der succesive zu einem Molecül Säure zugesetzten Molecüle Wasser, die Zahlen unter n' die Gesammtzahl der zugesetzten Molecüle Wasser, Die Zahlen unter p geben den Procentgehalt an Säure, der in den verschiedenen Mischungen enthalten ist. S bezeichnet die gefundene Dichte, S' gibt die Dichte der Mischungen, berechnet unter der Annahme, dass die Bestandtheile keine Wirkung aufeinander ausüben und mit ihrem ursprünglichen Volumen in die Mischung eintreten, also nach der Formel: $S' = (ws + w's')/(w + w')$.

mann besondere Versuche über Hydratationen bei verschiedenen Temperaturen zu veröffentlichen, um auch dadurch in die Grössen der Flüssigkeitsmolecüle einen tieferen Einblick zu erhalten.

Hierin bedeuten w und w' die Gewichte, s und s' die Dichten der Bestandtheile, S/S' lässt den Gang der Condensation erkennen. In Fig. 2 sind S/S' als Ordinaten aufgetragen, während die entsprechenden Molecüle n, als Abscissen dienen.

Ameisensäure.

Der Siedepunkt der benutzten Ameisensäure war 100,3° (corrigirt) und der Schmelzpunkt 3°. Die Bestimmungen wurden bei 22° C. ausgeführt.

p	n	n'	S	S'	S/S'
100,0	0	0	1,2182	1,2182	1,0000
83,6	$^1/_2$	$^1/_2$	1,1902	1,1825	1,0063
71,9	$^1/_2$	1	1,1650	1,1569	1,0070
63,0	$^1/_2$	$1^1/_2$	1,1456	1,1375	1,0071
56,1	$^1/_2$	2	1,1306	1,1224	1,0073
46,0	1	3	1,1076	1,1004	1,0065
38,9	1	4	1,0915	1,0850	1,0060
33,8	1	5	1,0799	1,0738	1,0057
29,9	1	6	1,0708	1,0652	1,0053
24,2	2	8	1,0565	1,0528	1,0035
20,3	2	10	1,0482	1,0444	1,0036
14,5	5	15	1,0348	1,0317	1,0030
11,3	5	20	1,0271	1,0247	1,0024
9,2	5	25	1,0224	1,0202	1,0019
7,8	5	30	1,0191	1,0171	1,0019
6,0	10	40	1,0145	1,0131	1,0014
4,8	10	50	1,0120	1,0106	1,0014
4,0	10	60	1,0102	1,0089	1,0013
3,5	10	70	1,0088	1,0077	1,0013
3,1	10	80	1,0078	1,0067	1,0011
2,8	10	90	1,0072	1,0060	1,0012

Die Zahlen sowohl wie die Curve zeigen, dass die Condensation zuerst sehr schwach ansteigt und allmählich ein Maximum erreicht. Dies ist der Fall, wenn die Zusammensetzung der Mischung etwa der Formel $CH_2O_2 + 3H_2O$ entspricht; von da an fällt sie zu Null allmählich ab, bis bei sehr verdünnten Lösungen keine Condensation mehr eintritt.

Essigsäure.

Die Bestimmungen wurden bei 220° ausgeführt. Der Siedepunkt der Essigsäure war 118,1° C. (corrigirt).

p	*n*	*n'*	*S*	*S'*	*S/S'*
100,0	0	0	1,0465	1,0465	1,0000
86,9	1/2	1/2	1,0650	1,0404	1,0236
76,9	1/2	1	1,0677	1,0269	1,0311
69,0	1/2	1 1/2	1,0662	1,0321	1,0331
62,5	1/2	2	1,0636	1,0291	1,0338
52,6	1	3	1,0571	1,0245	1,0318
45,4	1	4	1,0516	1,0211	1,0298
40,0	1	5	1,0482	1,0186	1,0290
35,7	1	6	1,0425	1,0166	1,0278
29,4	2	8	1,0340	1,0137	1,0201
25,0	2	10	1,0292	1,0116	1,0173
18,2	5	15	1,0246	1,0085	1,0160
14,3	5	20	1,0193	1,0066	1,0126
10,0	10	30	1,0113	1,0046	1,0066
7,7	10	40	1,0083	1,0036	1,0047
6,2	10	50	1,0051	1,0029	1,0022

Im Folgenden sind die Resultate von v. Reiss niedergelegt, die mit den meinigen nahe übereinstimmen.

% Säure	*S*	*S/S'*	% Säure	*S*	*S/S'*
100	1,0471	1,0148	38	1,0452	1,0211
87,8	1,0647	1,0243	28,1	1,0323	1,0155
77,6	1,0677	1,0320	19,3	1,0245	1,0093
67	1,0655	1,0326	10,8	1,0166	1,0045
62	1,0634	1,0326	5,4	1,0059	1,0023
53	1,0577	1,0313	2,7	1,0020	—
47	1,0536	1,0259	0,0	0,9982	—

Das Maximum der Condensation tritt ein bei der Bildung des dritten Hydrates, bis zu diesem steigt die Curve allmählich, dann fällt sie zuerst schnell, dann langsam ab, um sich allmählich der Abscissenaxe zu nähern.

Propionsäure.

Die Bestimmungen wurden bei 25° C. ausgeführt. Der Siedepunkt der Propionsäure war 140,5° (corrigirt).

p	n	n'	S	S'	S/S'
100	0	0	0,9902	0,9902	1,0000
89,1	1/2	1/2	1,0077	0,9913	1,0166
80,4	1/2	1	1,0158	0,9921	1,0239
73,3	1/2	1 1/2	1,0197	0,9928	1,0271
67,3	1/2	2	1,0212	0,9934	1,0280
57,8	1	3	1,0225	0,9943	1,0283
50,7	1	4	1,0250	0,9950	1,0301
45,1	1	5	1,0237	0,9955	1,0284
40,6	1	6	1,0234	0,9960	1,0275
33,9	2	8	1,0214	0,9966	1,0249
29,1	2	10	1,0195	0,9971	1,0225
21,5	5	15	1,0160	0,9978	1,0183
17,0	5	20	1,0143	0,9983	1,0161
14,1	5	25	1,0112	0,9986	1,0126
12,0	5	30	1,0095	0,9988	1,0107
10,5	5	35	1,0085	0,9990	1,0095
9,3	5	40	1,0075	0,9991	1,0084
8,3	5	45	1,0068	0,9992	1,0076
7,6	5	50	1,0069	0,9993	1,0076
6,4	10	60	1,0056	0,9994	1,0062
5,6	10	70	1,0048	0,9995	1,0053
4,8	10	80	1,0042	0,9995	1,0047
4,4	10	90	1,0038	0,9996	1,0042
3,9	10	100	1,0034	0,9996	1,0038
3,6	10	110	1,0033	0,9997	1,0036
3,3	10	120	1,0030	0,9997	1,0033

Bei der Propionsäure tritt das Maximum der Condensation bei dem fünften Hydrate ein; von da an fällt die Curve erst schnell und dann allmählich ab, um sich asymptotisch der Abscissenaxe zu nähern.

Buttersäure.

Die Bestimmungen wurden bei 25° ausgeführt. Der Siedepunkt der Buttersäure war 163,3° C. (corrigirt).

p	n	n'	S	S'	S/S'
100	0	0	0,9549	0,9549	1,0000
90,7	1/2	1/2	0,9726	0,9591	1,0141
83,0	1/2	1	0,9809	0,9626	1,0190

p	*n*	*n'*	*S*	*S'*	*S/S'*
76,5	1/2	1 1/2	0,9853	0,9655	1,0205
70,9	1/2	2	0,9886	0,9680	1,0213
62,0	1	3	0,9938	0,9720	1,0224
55,0	1	4	0,9965	0,9752	1,0218
49,4	1	5	0,9987	0,9777	1,0215
44,9	1	6	1,0000	0,9797	1,0207
37,9	2	8	1,0020	0,9829	1,0194
32,8	2	10	1,0031	0,9852	1,0182
24,6	5	15	1,0045	0,9889	1,0188
19,6	5	20	1,0047	0,9911	1,0137
16,3	5	25	1,0046	0,9926	1,0121
14,0	5	30	1,0045	0,9936	1,0110
12,2	5	35	1,0045	0,9944	1,0102
10,9	5	40	1,0039	0,9951	1,0089
9,8	5	45	1,0037	0,9955	1,0082
8,1	10	55	1,0035	0,9963	1,0073
7,0	10	65	1,0029	0,9968	1,0062
6,1	10	75	1,0026	0,9972	1,0054
5,4	10	85	1,0022	0,9975	1,0047
4,9	10	95	1,0020	0,9978	1,0042
4,4	10	105	1,0019	0,9980	1,0038
4,1	10	115	1,0017	0,9982	1,0035

Bei der Buttersäure findet das Maximum der Condensation bei dem vierten Hydrate statt, von da an nähert sich die Curve asymptotisch der Abscissenaxe. Die Dichte einer Mischung von Buttersäure und Wasser, welche die Zusammensetzung $C_4H_8O_2 + 6\,H_2O$ hat, ist 1,000. Mischungen, die weniger Wasser enthalten, haben Dichten kleiner als 1, solche mit mehr Wasser grösser als 1. Die Mischung, welche der Zusammmensetzung $C_4H_8O_2 + 20\,H_2O$ entspricht, hat das höchste specifische Gewicht, nämlich 1,0047.

Vergleichung der Condensationen bei den verschiedenen Säuren.

Die Aehnlichkeit der Condensationscurven ist in die Augen fallend, alle erreichen Maxima, von denen an die Curven sich mehr oder weniger langsam der Abscissenaxe nähern. Alle vier Säuren zeigen bei dem Zusatz der ersten Wassermengen eine Zunahme in der Dichte. Dies ist schon

lange bekannt für die Essigsäure; für die anderen Säuren sind, soviel ich weiss, bisher noch keine Versuche angestellt worden. Die Lagen dieser Maxima ändern sich indess wahrscheinlich mit der Temperatur. — Ich habe noch die molecularen Condensationen berechnet. Die Columne unter n bezeichnet die Anzahl von Wassermolecülen, welche zu einem Molecül der einzelnen Säuren zugesetzt wurden. Bei jeder Säure sind zwei Zahlenreihen angeführt, die erste unter s_m gibt die moleculare Condensation der Säuren unter der Annahme, dass das Wassers keine Condensation erfährt, während die zweite unter Δ die Condensation eines Wassermolecüles bedeutet, d. h. die gesammte Condensation dividirt durch die Zahl der zugesetzten Wassermolecüle, unter der Annahme, dass die Säure keine Condensation erfährt.

n	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
	s_m	Δ	s_m	Δ	s_m	Δ	s_m	Δ
$^1/_2$	0,55	1,1	1,53	3,06	1,40	2,8	1,40	2,8
1	0,80	0,80	2,28	2,28	2,10	2,1	2,0	2,0
2	1,26	0,63	3,07	1,53	3,00	1,5	2,7	1,35
3	1,46	0,48	3,49	1,16	3,50	1,17	3,2	1,1
5	1,80	0,30	4,16	0,83	4,50	0,90	3,9	0,78
10	2,10	0,21	4,13	0,41	5,60	0,56	4,9	0,49

Man sieht aus der Tabelle, dass die moleculare Condensation der Säuren mit zunehmenden Mengen erst schnell und dann langsam wächst, während die moleculare Condensation des Wassers abnimmt. Für Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind die Condensationen nahezu gleich und grösser, als für Ameisensäure.

Die specifischen Wärmen.

Zur Bestimmung der specifischen Wärmen benutzte ich Kopp's Methode mit den von Bettendorf und Wüllner angegebenen Modificationen. Mein Calorimeter war cylindrisch, aus dem dünnsten Messing gefertigt, es fasste etwa 30 g Wasser. Es stand auf drei spitzen Metallnadeln im Inneren eines Wassermantels, um den störenden Einfluss

der Strahlung und Leitung zu eliminiren. Sein Wasserwerth betrug mit dem aller Nebenapparate 0,8 g. Der Wasserwerth der Glasröhre, welche die zu untersuchenden Flüssigkeiten enthielt, betrug 0,2124. Die mittlere Quantität Substanz, die zur Bestimmung benutzt wurde, war 5,6 g. Die Glasröhre wurde in ein Quecksilberbad eingetaucht, welches sich wiederum in einem Wasserbad befand. Auf diese Weise konnte man die Temperatur sehr constant erhalten, sodass die Schwankungen derselben in dem Quecksilberbad höchstens $^1/_{20}{}^0$ während einer Stunde betrugen. Die Temperatur des Quecksilberbades war immer etwa 50°, und die Glasröhre wurde ungefähr 15 Minuten in dasselbe eingetaucht. Die Temperatur des Quecksilberbades sowohl wie die des Calorimeters konnte bis auf 0,01° C. mit Sicherheit bestimmt werden. Die Correction für den Einfluss der Strahlung $\Sigma\Delta T$ wurde nach Regnault's Methode ausgeführt. Um sie möglichst klein zu machen, wurde die Idee von Rumford benutzt; die Temperatur des Calorimeters wurde so gewählt, dass sie am Ende eines Versuchs ebenso weit über der Temperatur des Mantels, wie vorher unter derselben stand. Die Temperaturen des Calorimeters wurden von 20 zu 20 Secunden aufgeschrieben. Das Folgende gibt eine Schätzung des grössten Fehlers, der möglicher Weise bei diesen Bestimmungen auftreten konnte.

Specifische Wärme der Substanz			0,5229	
Fehler in der Calorimeterablesung	0,01°	sp. W.	0,5208	Diff. = 0,0021
„ „ „ $\Sigma\Delta T$	0,005°	„ „	0,5219	„ = 0,0010
„ „ „ Ablesung d. Quecksilberbades	0,1°	„ „	0,5248	„ = 0,0019
„ „ „ d. Wasserwerth d. Cal.	0,1°	„ „	0,5210	„ = 0,0019
		Totalfehler =	0,0069	Diff. = 1,1%

Im Folgenden theile ich meine Resultate mit. Columne n gibt die Zahlen der Wassermolecüle, die nach und nach zu einem Molecül Säure zugesetzt wurden, n' bezeichnet die Gesammtzahl der Molecüle des zugesetzten Wassers. P bedeutet den Procentgehalt an Säure in den verschiedenen Mischungen. c bezeichnet die beobachtete specifische Wärme,

c' die mittlere specifische Wärme der Bestandtheile, c/c' gibt ein Maass für die Abweichung zwischen dem berechneten Mittelwerthe und dem experimentell gefundenen Werthe an. Um die Vergleichung zu erleichtern, habe ich in Fig. 3 eine Curve für jede Säure gegeben, in der c/c' die Ordinaten, n' die Abscissen sind.

Die zu diesen Bestimmungen benutzten Säuren waren dieselben, die zu den Dichtebestimmungen gedient hatten.

Ameisensäure.

Specifische Wärme zwischen 50 und 16°.

n	n'	P	c	c'	c/c'
0	0	100	0,5360	0,5360	1,000
1/2	1/2	83,6	0,6689	0,6120	1,093
1/2	1	71,9	0,6962	0,6665	1,044
1/2	1 1/2	63,0	0,7027	0,7076	0,9931
1/2	2	56,1	0,7207	0,7397	0,9743
1	3	46,0	0,7835	0,7866	0,9960
1	4	38,9	0,8078	0,8191	0,9862
1	5	33,8	0,8272	0,8430	0,9812
1	6	29,9	0,8464	0,8613	0,9827
2	8	24,2	0,8735	0,8877	0,9840
2	10	20,3	0,8907	0,9056	0,9836
5	15	14,5	0,9170	0,9324	0,9835
5	20	11,3	0,9322	0,9476	0,9838
10	30	7,8	0,9479	0,9636	0,9837
10	40	6,0	0,9600	0,9727	0,9869
10	50	4,8	0,9686	0,9774	0,9910

Die Zahlen und die Curve zeigen, dass die Werthe c/c' erst schnell bis zu einem Maximum anwachsen, welches $CH_2O_2 + {}^1/_2 H_2O$ entspricht. Dann nehmen diese Werthe sehr schnell bis zu den dem dritten Hydrate entsprechenden ab, worauf sie wieder ansteigen, um ein zweites kleineres Maximum beim vierten Hydrate zu erreichen. Bei dem sechsten Hydrate findet sich ein zweites kleines Maximum, und von da an nähert sich die Curve asymptotisch der Einheit.

Essigsäure.

Specifische Wärme zwischen 50 und 20°.

n	*n'*	*P*	*c*	*c'*	*c/c'*
0	0	100	0,5118	0,5118	1,0000
1/2	1/2	86,9	0,5681	0,5755	0,9871
1/2	1	76,9	0,6414	0,6245	1,027
1/2	1 1/2	69	0,6785	0,6633	1,023
1/2	2	62,5	0,7136	0,6949	1,027
1	3	52,6	0,7736	0,7431	1,041
1	4	45,4	0,8061	0,7781	1,036
1	5	40	0,8303	0,8047	1,032
1	6	35,7	0,8536	0,8256	1,034
2	8	29,4	0,8812	0,8564	1,029
2	10	25,0	0,9016	0,8789	1,027
5	15	18,2	0,9331	0,9112	1,024
5	20	14,3	0,9517	0,9303	1,023
10	30	10,0	0,9682	0,9511	1,018
10	40	7,7	0,9730	0,9624	1,011
10	50	6,2	0,9841	0,9695	1,015

Die folgenden Zahlen geben die Resultate von A. v. Reiss.

% Säure	*c*	*c'*	*c/c'*
93,2	0,5395	0,5455	0,989
87,8	0,5639	0,5721	0,989
77,6	0,6440	0,6226	1,034
70,3	0,6784	0,6586	1,031
62,0	0,7217	0,6996	1,032
56,0	0,7588	0,7292	1,040
47,0	0,7929	0,7737	1,024
38,0	0,8349	0,8182	1,021
28,1	0,8854	0,8661	1,022
19,3	0,9308	0,9106	1,022
10,8	0,9692	0,9527	1,017
5,4	0,9906	0,9793	1,011
2,7	0,9998	0,9926	1,007

Die Zahlen und die Curve zeigen, dass die Werthe von c/c' ein Maximum erreichen für $C_2H_4O_2 + {}^1/_2 H_2O$. Dann steigen sie schnell zu einem Maximum bei dem zweiten Hydrate an, durch ein kleines Minimum steigt dann die Curve zu einem grösseren zweiten Maximum bei dem vierten Hydrate; bei dem sechsten Hydrate scheint ein weiteres kleines

Minimum sich zu finden. Hierauf nähern sich die Werthe c/c' mehr und mehr der Einheit.

Propionsäure.

Specifische Wärme zwischen 50 und 22°.

n	n'	P	c	c'	c/c'
0	0	100	0,5227	0,5227	1,000
1/2	1/2	89,1	0,5924	0,5765	1,038
1/2	1	80,4	0,6732	0,6179	1,089
1/2	1 1/2	73,3	0,6954	0,6520	1,066
1/2	2	67,3	0,7229	0,6805	1,062
1	3	57,8	0,7789	0,7254	1,074
1	4	50,7	0,8204	0,7592	1,081
1	5	45,1	0,8477	0,7857	1,080
1	6	40,6	0,8672	0,8069	1,075
2	8	33,9	0,8971	0,8388	1,070
2	10	29,1	0,9260	0,8616	1,074
5	15	21,5	0,9577	0,8978	1,067
5	20	17,0	0,9621	0,9190	1,047
10	30	12,0	0,9767	0,9427	1,036
10	40	9,3	0,9829	0,9557	1,028
10	50	7,6	0,9840	0,9639	1,021

Die Zahlen und die Curve für Propionsäure zeigen, dass die Werthe c/c' schnell ein Maximum bei dem zweiten Hydrate verlangen und dann zu einem Minimum bei dem vierten Hydrate herabsinken. Ein zweites Maximum folgt dann bei dem sechsten Hydrate. Bei dem zehnten Hydrate scheint ein zweites Minimum sich zu zeigen, dann nähert sich c/c' allmählich der Einheit.

Buttersäure.

Specifische Wärme zwischen 50 und 23°.

n	n'	P	c	c'	c/c'
0	0	100	0,5032	0,5032	1,000
1/2	1/2	90,7	0,5785	0,5493	1,053
1/2	1	83,0	0,6340	0,5876	1,079
1/2	1 1/2	76,5	0,6675	0,6198	1,077
1/2	2	70,9	0,6832	0,6475	1,055

n	n'	P	c	c'	c/c'
1	3	62,0	0,7309	0,6921	1,056
1	4	55,0	0,7662	0,7268	1,054
1	5	49,4	0,7936	0,7544	1,052
1	6	44,9	0,8142	0,7769	1,048
2	8	37,9	0,8465	0,8116	1,043
2	10	32,8	0,8704	0,8369	1,040
5	15	24,6	0,9095	0,8779	1,036
5	20	19,6	0,9367	0,9024	1,038
10	30	14,0	0,9564	0,9304	1,028
10	40	10,9	0,9705	0,9459	1,026
10	50	9,5	0,9956	0,9554	1,026

Für Buttersäure erreichen die Werthe von c/c' ihr erstes Maximum beim zweiten Hydrate, ein kleines Minimum bildet sich beim dritten Hydrate. Hierauf nähert sich der Werth allmählich der Einheit.

Vergleichung der Werthe c/c' für die vier Säuren.

Ameisensäure scheint sich für den ersten Anblick in ihrem Verhalten sehr von den anderen Säuren zu unterscheiden. Bei einer genaueren Betrachtung zeigt sich aber, dass dies nicht der Fall ist. Die Zunahme der specifischen Wärme bei Zusatz des ersten halben Molecüles Wasser zu Ameisensäure ist weit grösser, als bei irgend einer der anderen Säuren, gleichwie die Zunahme in der Dichte. Bei der Essigsäure sind die Verhältnisse nur bei den ersten zugesetzten Wassermolecülen andere. Bei ihr liegt das erste Maximum beim zweiten Hydrate, während es bei der Ameisensäure beim $1^1/_2$ ten Hydrate liegt. Beim $2^1/_2$ ten Hydrate findet sich bei der Essigsäure das erste Minimum, dem beim vierten Hydrate ein Maximum folgt und ein zweites Minimum beim sechsten Hydrate. Hierin stimmt sie vollkommen mit der Ameisensäure überein. Propionsäure und Buttersäure haben ihre ersten Maxima beim zweiten Hydrate, gerade wie die Essigsäure, ihr erstes Minimum findet sich dagegen bei ihrem dritten Hydrate. Diesem folgen wieder Maxima bei den fünften Hydraten. Propionsäure scheint ein weiteres Maximum beim fünften Hydrate

zu ereichen. Je kleiner das Moleculargewicht ist, bei um so geringeren Wasserzusätzen zeigen sich die grössten Abweichungen zwischen den beobachteten und berechneten Werthen. Ich habe noch die Molecularwärmen verschiedener Mischungen jeder Säure mit Wasser berechnet und von diesen Werthen die Molecularwärme des Wassers in ihnen abgezogen. Die Zahlen sind in der folgenden Tabelle enthalten. n bezeichnet die Anzahl Molecüle Wasser in den Mischungen, m gibt die Molecularwärme des Wassers in den Mischungen. Für jede Säure gibt s_m die gefundene Molecülwärme, während Δ die Differenz zwischen dieser und der Molecülwärme des Wassers in der Mischung enthält.

n	m mol. Wärme d. Wassers	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
		s_m	Δ	s_m	Δ	s_m	Δ	s_m	Δ
1/2	9	36,75	27,75	39,19	30,19	48,97	39,97	56,11	47,11
1	18	44,55	26,55	50,02	32,02	61,64	43,64	67,20	49,20
2	36	59,09	23,09	68,4	32,4	79,52	43,52	84,71	48,71
3	54	78,35	24,35	87,7	33,7	99,70	45,70	103,78	49,78
5	90	112,49	22,49	124,5	34,5	138,90	48,90	141,26	51,26
10	180	201,29	21,29	216,0	36,0	233,60	53,60	263,10	83,10

Mit zunehmendem Moleculargewicht wachsen die Differenzen. Sie sind am kleinsten für die Ameisensäure, am grössten für die Buttersäure. Während bei Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure diese Werthe mit zunehmendem Wassergehalte wachsen, ist das Umgekehrte bei der Ameisensäure der Fall. Die Ameisensäure verhält sich ebenso wie Salzsäure in diesem Falle, während die drei anderen Säuren der Weinsäure gleichen.

Bei Propionsäure und Buttersäure scheint das Δ beim dritten Hydrat etwas geringer als beim zweiten zu sein.

Note.

Meine ersten Versuche in Leipzig wurden nach einer sehr bequemen und genauen Methode angestellt, die von meinem verehrten Lehrer Hrn. Prof. G. Wiedemann angegeben ist. Da dieselbe bisher noch nicht veröffentlicht wurde, so erlaube ich mir, dieselbe unter Zustimmung von Hrn.

Prof. G. Wiedemann mitzutheilen. Die Methode beruht auf folgendem Princip: Eine bekannte Menge reinen Quecksilbers wird auf eine bekannte Temperatur in einem Dampfbade erhitzt; man lässt sie dann in eine bekannte Menge der Flüssigkeit fliessen, deren specifische Wärme man bestimmen will, und deren Anfangs- und Endtemperatur man beobachtet. Kennt man die specifische Wärme des Quecksilbers, so hat man alle Data für die Bestimmung dieser Wärme. Im folgenden theile ich die Details des Apparates mit. Mittelst des in einem Kessel (s. Fig. 1) erhitzten Dampfes, der durch x einströmt und durch y austritt, wird das Gefäss aus Gusseisen A, welches das Quecksilber enthält, und das ganz von einem Messingmantel B umgeben ist, bis zu einer sehr constanten, nahezu 100^0 betragenden Temperatur erhitzt. Der Messingmantel besteht aus einem Theile L, welcher zuerst vom Dampfe durchströmt wird und den Kanäle durchsetzen, in welche ein Thermometer und ein Rührer in das Quecksilber gesteckt sind. Aus L tritt der Dampf in den Mantel B durch die Röhre a. Das gusseiserne Gefäss fasst 2—3 kg reinen Quecksilbers, welches man durch den Hahn S austreten lassen kann. Unter S befindet sich eine von vielen engen Oeffnungen durchbohrte Metallplatte, durch die das Quecksilber in das Calorimeter in feinen Strahlen fliesst; es verliert fast momentan in demselben seine Wärme und rührt zugleich die Flüssigkeit um. Einen Wärmeverlust des Quecksilbers während seines Falles verhindern fast vollständig die Wände bei m und n, die einen Theil des Messingmantels ausmachen. Um das Calorimeter vor der Strahlung des Messingmantels zu schützen, ist ein Doppelschirm D mit runder Oeffnung eingeschaltet, durch den Wasser von der Temperatur des Zimmers fliesst. Ein kleiner Schirm, gerade unterhalb der Oeffnung wird automatisch zur Seite geschoben, wenn man den Hahn dreht. Ein verticaler Schirm E schützt das Calorimeter vor und nach dem Versuche gegen die Strahlen des Erhitzungsapparates.

Beim Beobachten wird folgendermassen verfahren. Zunächst wird das Quecksilber auf constante Temperatur erhitzt. Hierzu ist nur eine kurze Zeit erforderlich. In dem Calori-

meter wird die zu untersuchende Substanz abgewogen, und dasselbe dann auf Korkstützen innerhalb des Mantels *m* aufgestellt, der Mantel ruht wieder auf dem Schlitten *F.* Zu den Temperaturmessungen dient entweder ein rechtwinklig umgebogenes Thermometer oder eins, das man durch einen Tubulus in die Seitenwand des Calorimeters eingesetzt. Hat das Quecksilber eine constante Temperatur erreicht, so schiebt man den Schlitten mit dem Calorimeter, dessen Temperatur genau abgelesen worden ist, schnell unter den Erwärmungsapparat, öffnet den Hahn, lässt eine gewisse Menge Quecksilber einfliessen, schliesst den Hahn, zieht das Calorimeter zurück, rührt 1—2 Secunden um und liest von neuem die Temperatur ab. Die ganze Operation dauert höchstens 10 Secunden, dann wägt man das Calorimeter von neuem und bestimmt so die Menge des eingeflossenen Quecksilbers. Offenbar hat man jetzt alle Daten zur Berechnung der specifischen Wärme der Substanz. Ein Vorzug dieser Methode, die sich hauptsächlich für Flüssigkeiten eignet, ist die Schnelligkeit ihrer Ausführung; sie ist weit weniger zeitraubend, als irgend eine andere. Eine einzelne Bestimmung erfordert höchstens zehn Minuten. Auch sind keine Correctionen für Strahlungen anzubringen, da das Quecksilber seine Wärme fast momentan verliert; es ist dies einmal durch sein grosses Leitungsvermögen und dann die feine Vertheilung bedingt, mit welcher es in das Calorimeter eintritt. Die mit dieser Methode erzielte Genauigkeit ist, wenn überhaupt, jedenfalls nur ganz wenig geringer als die bei der Kopp'schen Methode in der durch Wüllner und Bettendorf gegebenen Form. Man braucht zu den Versuchen etwa 10—15 g Substanz. Da die untersuchten Substanzen nur geringe Temperaturänderungen erfahren, so erhält man die wahre specifische Wärme innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches, was von grosser Wichtigkeit ist. Das Eisengefäss fasst hinlänglich viel Quecksilber für viele Bestimmungen, sodass eine grössere Anzahl von erreichbaren Messungen in schneller Folge ausgeführt werden können.[1])

1) Der Apparat kann aus der mechanischen Werkstatt von Stöhrer bezogen werden.

Ich führe die folgenden experimentell erhaltenen Werthe als Beleg für die bei einer Reihe von Messungen erhaltene Genauigkeit der Wiedemann'schen Methode an. Die Bestimmungen wurden bei 17—20° ausgeführt.

Essigsäure		gefundene spec. Wärme	0,5131	0,5109	0,5130
Essigs.	$+\frac{1}{2}$ Aeq H_2O	" " "	0,5633	0,5680	0,5624
"	+ 1 "	" " "	0,6320	0,6366	0,6318
"	+ $1\frac{1}{2}$ "	" " "	0,6703	0,6774	0,6742
"	+ 2 "	" " "	0,7046	0,7163	0,7035
"	+ 5 "	" " "	0,8340	0,8325	0,8301
"	+ 8 "	" " "	0,8832	0,8834	0,8879
"	+10 "	" " "	0,9136	0,9214	0,9244
"	+15 "	" " "	0,9432	0,9475	0,9465

Die Zahlen stimmen mit den früher erhaltenen bis auf weniger als ein Procent überein.

Hydratationswärme.

Die Messungen der Hydratationswärme wurden angestellt, indem man Wasser und Säure von gleicher Temperatur in Calorimetern von vergoldetem Messing und Platin und von Capacitäten von 30 bis 210 ccm mischte. Die Temperaturen wurden an Thermometern bis auf 0,01° C. genau abgelesen. In den Fällen, wo die Erwärmungen nur sehr klein waren, konnte der daher rührende Fehler einen beträchtlichen Procentgehalt des Gesammtwerthes annehmen. Die gefundenen Werthe stehen in Tab. I und II. Alle Bestimmungen wurden bei 18° C. ausgeführt. In der Tab. I bezeichnet *n* die successive zu einem Molecül Säure hinzugefügten Molecüle Wasser. Die Zahl der dabei entwickelten Calorien ist für jede Säure angegeben. Bei der Essigsäure sind auch die Resultate Favre's mit aufgeführt. Man sieht, dass die Uebereinstimmung eine recht befriedigende ist. Die erhaltenen Zahlen sind in Fig. 4 wiedergegeben. Die Ordinaten bezeichnen die entwickelten Calorien, während die Zahl der hinzugefügten Wassermolecüle die Abscissen darstellen.

Für Valeriansäure fand ich für die negative Wärmewirkung, welche bei ihrer Vereinigung mit einem halben Molecül Wasser auftritt, 339 Calorien. Der Gang der Curven, die in der oben angegebenen Weise construirt wurden, lässt die thermischen Effecte erkennen, wie sie bei fortge-

Tabelle I.

Aeq. Wass. n	Ameisensäure	Essigsäure	Favre's Resultate	Propionsäure	Buttersäure
$^1/_2$	+95,4	−112,4	−105,3	−304,3	−336
$^1/_2$	+41,3	− 30,4	− 29,5	− 93,2	− 97,3
$^1/_2$	+ 5,1	− 17,0	− 16,6	− 29,8	− 51,9
$^1/_2$	+ 6,9	− 8,5	− 8,2	− 16,8	− 30,6
1	−27,7	− 4,2	− 3,5	+ 1,0	− 2,2
1	−21,3	+ 3,4	+ 3,5	+ 24,8	+ 2,6
1	−16,3	+ 6,7	+ 5,9	+ 34,7	+ 3,6
1	−14,8	+ 11,6	+ 11,2	+ 26,0	+ 8,4
2	−15,6	+ 22,8	+ 23,4	+ 85,2	+ 40,7
2	−15,8	+ 28,3	+ 27,4	+ 73,3	+ 35,2
5	−14,9	+ 54,0	+ 54,7	+148,6	+ 66,8
5	−11,6	+ 51,8	—	+106,4	+ 64,2
10	+84,5	+ 85,4	—	+151,9	+182,6
10	+74,6	+ 39,7	—	+ 94,9	+159,0
10	+61,8	+ 21,4	—	+ 29,0	+ 99,4

setzter Verdünnung auftreten. Nur Ameisensäure gibt eine positive Wärmewirkung bei der Bildung ihrer ersten Hydrate Mit abnehmendem Moleculargewicht nehmen die negativen Wärmeeffecte bei der Bildung der ersten Hydrate der anderen drei Säuren ab, sodass bei der Buttersäure der negative Wärmeeffect, der von ihrer Vereinigung mit $^1/_2$ Molecül Wasser herrührt, grösser ist, als bei Propionsäure, und bei dieser letzteren grösser ist, als bei Essigsäure. Ganz dem entsprechend zeigt die Valeriansäure einen noch viel grösseren Wärmeeffect als die Buttersäure. Das Verhalten der Ameisensäure, die bei der Verbindung mit dem ersten halben Molecül Wasser einen positiven Wärmeeffect liefert, schliesst sich dem der anderen Säuren an, denn sie müsste nach dem Verhalten jener entweder einen sehr kleinen negativen oder einen positiven Wärmeeffect liefern. Zu beachten ist, dass die Differenz in den Hydratationswärmen für das erste halbe Molecül Wasser bei Ameisen- und Essigsäure nahezu gleich ist der Differenz zwischen den Hydratationswärmen bei Essigsäure und Propionsäure, nämlich 200 Calorien. Die Curven zeigen bei allen vier Säuren vollkommene Analogie, sobald die Verdünnung einmal einen gewissen Grad erreicht hat.

Die Tab. II enthält die gesammten Wärmeeffecte, welche bei der Verbindung von einem Molecül Säure mit *n'* Molecülen Wasser eintreten. Sie sind aus der früheren Tabelle abgeleitet. Fig. 5 gibt die Curven, in welchen diese Wärmemengen die Ordinaten, die *n'* dagegen die Abscissen sind.

Tabelle II.

n'	Ameisen-säure	Essig-säure	Resultate v. Thomsen f. Essigs.	Propion-säure	Butter-säure
1/2	+ 95,4	−112,4	−130	−304,3	−336,0
1	+136,7	−142,8	−152	−397,5	−433,3
1 1/2	+141,8	−159,8	−165	−427,5	−485,2
2	+134,9	−168,3	−156	−441,1	−518,8
3	+107,2	−172,5	−111	−443,1	−518,0
4	+ 85,9	−169,1	− 2	−418,3	−515,4
5	+ 69,6	−162,4	—	−383,6	−511,8
6	+ 54,8	−150,8	—	−357,6	−503,4
8	+ 39,2	−128,0	—	−272,4	−462,7
10	+ 23,4	− 97,7	—	−199,1	−427,5
15	+ 8,5	− 45,7	—	− 50,5	−360,7
20	− 3,1	+ 6,1	+173	+ 55,9	−296,5
30	+ 81,4	+ 91,5	—	+207,8	−113,9
40	+156,0	+131,2	—	+302,7	+ 45,1
50	+217,8	+152,6	+278	+331,7	+144,5

Zu beachten ist, dass die Ameisensäure nur dann einen negativen Wärmeeffect gibt, wenn sie sich mit 20 Molecülen Wasser vereint; von denen der eine Theil eine Wärmebindung, der andere eine Wärmeentwickelung nach sich zieht. Offenbar muss die Hydratation aus verschiedenen Vorgängen bestehen. Die drei anderen Säuren sind einander ganz ähnlich. Die thermischen Wirkungen sind in jedem Falle erst negativ, dann positiv, wie dies ein Blick auf Fig. 3 zeigt. Ameisensäure erreicht zunächst ein positives Maximum bei dem dritten Molecül Wasser, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure ein negatives Maximum bei dem vierten Hydrate. Alle vier Curven schneiden unter einem mehr oder weniger spitzen Winkel die Abscissenaxe, die keiner Wärmeentwickelung entspricht, und erheben sich dann zu Punkten, die positiver Wärmeentwickelung entsprechen. Je höher das Molecular-

gewicht, um so tiefer steigt die Curve in dem Bereich der negativen Wärmeentwickelung.

Allgemeine Schlüsse.

Im allgemeinen zeigt sich, dass die specifischen Gewichte, specifischen Wärmen und Hydratationswärmen, wenn man sie für die vier untersuchten Säuren vergleicht, in nahem Zusammenhang stehen. Eine Zunahme im Moleculargewicht macht sich stets in bestimmter Weise bei die obigen Eigenschaften geltend. Bei der Untersuchung der niederen Hydrate freilich treten wesentliche Differenzen auf. Aus denselben lässt sich mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass die Säuren im flüssigen Zustande aus *m* Molecülen ($C_n H_{2n} O_2$) bestehen, und weiter, dass dieses *m* einen verschiedenen Werth für die verschiedenen Säuren hat. Die negative Wärmeentwickelung bei der Bildung der Essigsäure, Propion- und Buttersäurehydrate rührt von der Dissociation dieser complicirten Molecüle her. Die Verdünnung einer Substanz erhöht bekanntlich im Gaszustand den Grad der Dissociation, und ebenso ist es wahrscheinlich auch bei unseren flüssigen Säuren der Fall. Ihre complicirten Molecüle, welche die Unterschiede in den niederen Hydraten bedingen, sind bei grösseren Verdünnungen dissociirt, und dann zeigt sich relative Uebereinstimmung.

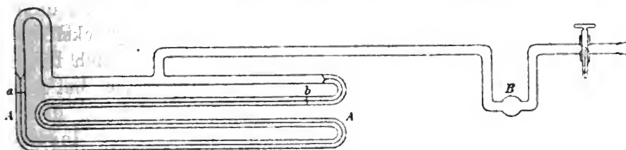
Dass Buttersäure den grössten negativen Wärmeeffect zeigt, dürfte daher rühren, dass dieselbe am nächsten dem festen Zustande sich befindet, und dass weiter ihre Verwandtschaft zu Wasser kleiner ist, als bei den anderen Säuren. Sie nähert sich in ihrem Verhalten schon den wirklich fetten Säuren. Auch die Abweichungen bei der Ameisensäure lassen sich erklären. Bei ihr ist die Verwandtschaft zu Wasser am grössten, und der Werth von *m* am kleinsten. Danach sind alle Bedingungen für eine grosse Wärmeentwickelung bei der Bildung der ersten Hydrate gegeben.

Ich gestatte mir hier noch, den Hrn. Proff. G. und E. Wiedemann meinen besten Dank auszusprechen, auf deren Veranlassung ich diese Untersuchung unternommen habe, und die mich bei der Weiterführung derselben unterstützt haben.

IV. *Ueber die Dicke der adsorbirten Luftschicht auf Glasflächen; von Otto Schumann.*

Meine im Jahre 1884 veröffentlichte Arbeit „Ueber die Reibungsconstante von Gasen und Dämpfen und ihre Abhängigkeit von der Temperatur“)[1]) veranlasste mich, messende Versuche über die Dicke der in Capillarröhren adsorbirten Luftschicht anzustellen. Ich hatte in obiger Arbeit p. 380 versucht, die Abweichungen, welche die Transpirationsmethode und die Schwingungsmethode in der Grösse des durch sie erhaltenen Reibungscoëfficienten ergeben, dadurch zu erklären, dass ich mit H. Kayser[2]) annahm, die Dicke der adsorbirten Luftschicht überschreite bei weitem die Molekulardimensionen, sie könne sogar grösser als 0,002—0,003 mm werden. Dieser Ansicht widersprachen aber die Anschauungen Quincke's, sowie diejenigen Bunsen's. Es war deshalb zur besseren Begründung meines Erklärungsversuches nothwendig, messende Versuche über die Dicke der adsorbirten Schicht anzustellen. Dieselben haben nun aber ergeben, dass die Dicke der Schicht bei weitem kleiner ist, als obige Zahlen angeben, sodass mein Erklärungsversuch hierdurch zweifelhaft geworden ist, was übrigens die Resultate meiner oben citirten Arbeit nicht im mindesten berührt.

Ich benutzte zu meinen Versuchen eine Capillare. Dieselbe war, wie die Figur zeigt, mehrfach gebogen und an



ihren beiden Enden in dasselbe Glasrohr eingeschmolzen. In der Nähe der Enden der Capillare waren mit einem Diamant zwei

1) O. Schumann, Wied. Ann. **23.** p. 353. 1884.
2) H. Kayser, Wied. Ann. **14.** p. 465. 1881.

Marken a und b angebracht, zwischen welche ein Quecksilberfaden von genau bestimmtem Gewicht gebracht werden konnte. Um das Quecksilber bequem einfüllen zu können, war die Röhre von einer Seite, wie die linke Seite der Figur zeigt, aufgebogen. Das Rohr, in welches die beiden Enden der Capillare eingeschmolzen waren, trug einen T-förmigen Ansatz, welcher vermittelst horizontaler Biegung in ein abwärts gebogenes, kleines Kugelgefäss B und von dort durch einen Schwanzhahn zu einem Schliff führte. Dieser Schliff war dann mit der Töpler'schen Quecksilberluftpumpe verbunden. Nach Fertigstellung des Apparates wurde derselbe zur Reinigung 24 Stunden mit reiner concentrirter Schwefelsäure behandelt und alsdann mehrmals mit destillirtem Wasser und reinem absoluten Alkohol ausgewaschen. Der Apparat wurde darauf durch häufiges Auspumpen und Hineinlassen getrockneter Luft unter Erhitzung mit dem Bunsen'schen Brenner getrocknet. Die Erhitzung wurde soweit getrieben, dass man das Rohr, ohne sich zu verbrennen, nicht mehr berühren konnte.

In den auf diese Weise gereinigten und getrockneten Apparat wurde eine genau abgewogene Quecksilbermenge gebracht, das eine Ende derselben auf die Marke a eingestellt und die Entfernung des anderen Endes von der Marke b durch einen angelegten Maassstab bestimmt. Darauf wurde das Quecksilber in die Kugel B gebracht und der Apparat ausgepumpt auf 0,02 mm (bestimmt mit dem Mac Leod'schen Manometer). Nach zweistündigem Stehen, ohne dass sich der Druck im geringsten änderte, wurde das Quecksilber wieder zwischen die Marken gebracht. Es ergab sich hierbei keine ablesbare Differenz mit der Einstellung bei gewöhnlichem Luftdruck.

Das Gewicht des eingelassenen Quecksilbers betrug 4,400 g. Ist $\varrho = 13{,}55$ die Dichte des Quecksilbers bei 18° C., so ist sein Volum $4{,}400/\varrho$ ccm, also der mittlere Radius der Capillare:

$$r = \sqrt{\frac{4{,}400}{\pi \varrho l}},$$

wo l die Länge des Quecksilberfadens bedeutet. Träte nach dem Auspumpen eine Veränderung in der Länge gleich λ ein, so würde das losgelöste Volumen sein:

$$r^2 \pi \lambda = 2 r \pi l . \delta,$$

wo δ die Dicke der losgelösten Schicht bezeichnet, also:

$$\delta = \frac{r \lambda}{2 l} = \frac{\lambda}{2 l} \sqrt{\frac{4{,}400}{\pi \varrho l}} = c . \lambda.$$

Für die obige Röhre war $c = 0{,}0001338$. Nehme ich jetzt an, dass der grösste Ablesungsfehler 0,5 mm beträgt, so wird:

$$\delta = 0{,}05 . 0{,}000\,133\,8 = 0{,}000\,006\,69 \text{ cm}.$$

Der Versuch wurde jetzt wiederholt und das Rohr ausgepumpt auf 0,01 mm und 36 Stunden stehen gelassen. Auch jetzt ergab sich keine Aenderung in der Länge des Fadens. Zur Controle wurde nach jedem Versuch getrocknete Luft hineingelassen. Die Länge des Fadens blieb unverändert. Es folgt also aus diesen Beobachtungen, dass die Dicke der durch einfache Druckverminderung losgelösten Schicht ausserordentlich klein ist, jedenfalls ganz bedeutend kleiner, als dies Kayser annimmt.

Es wurde nun zweitens untersucht, in welcher Weise eine Erhitzung der Röhre auf die Länge des Quecksilberfadens einen Einfluss hat. Hierzu wurde die Röhre zwischen *AA* in einen Gasofen gebracht, sodass die Kugel *B*, in der sich das Quecksilber befand, nicht mit erhitzt wurde. Die Capillare wurde ausgepumpt auf 0,005 mm bei 20,5° C.; am nächsten Tage betrug der abgelesene Druck 0,006 mm bei 21° C. Jetzt wurde der Apparat zwei Stunden erhitzt auf 312° C. Während des Erhitzens communicirte die Capillare mit einem Trockenapparate. Der Hahn zur Pumpe wurde dann geschlossen und der Apparat erkalten gelassen. Das darauf zwischen die Marken gebrachte Quecksilber zeigte keine Aenderung seiner ursprünglichen Länge.

Schliesslich wurde noch in den auf obige Weise ausgepumpten Apparat schweflige Säure eingelassen, auch hierbei zeigte sich keine Aenderung in der Länge des Quecksilberfadens.

Da eine Verdrängung der adsorbirten Luft durch Queck-

silber wohl kaum angenommen werden kann, so scheint mir aus obigen Versuchen zu folgen, dass die Dicke der adsorbirten Schicht auf Glas, sowohl bei Luft wie bei schwefliger Säure, kleiner ist, als 0,000 007 cm. Es würde dies in vollkommener Uebereinstimmung sein mit der Quincke'schen Theorie. Bunsen[1]) nimmt mit Quincke an, dass die Dicke der auf Glas adsorbirten Schicht von Kohlensäure 0,000 005 cm betrage. Für die Höhe der an Glasoberflächen haftenden Wasserschicht findet er[2]) bei 23° C. $\delta = 0{,}000\,023\,24$ cm. Die adsorbirte Wasserschicht wäre also bedeutend dicker, als die adsorbirte Luftschicht. Pfeifer[3]) berechnet aus seinen Beobachtungen für die Höhe der adsorbirten Schicht:

bei Ammoniak $\delta = 0{,}000\,045$ cm,
bei Kohlensäure $\delta = 0{,}000\,024$ cm,

Zahlen, die mit meinen Beobachtungen nicht stimmen würden.

Nach O. E. Meyer ist der Molekulardurchmesser etwa 0,000 000 005 cm. Es wird also die Dicke der adsorbirten Gasschicht immerhin noch tausendmal so gross sein, als der Molekulardurchmesser.

V. *Die Grassmann'sche Vocaltheorie im Lichte des Experiments; von J. Lahr.*

I. Einleitung.

Im Jahre 1877 erschien eine Abhandlung „über die physikalische Natur der Sprachlaute" von H. Grassmann[4]), die bis jetzt noch wenig Berücksichtigung gefunden hat. Meines Wissens existirt nur eine kurze Gegenschrift von Felix Auerbach[5]), die sich speciell mit der Grassmann'schen Theorie beschäftigt und dieselbe zu widerlegen sucht. Und doch verdient dieselbe eine grössere Beachtung nicht nur deswegen, weil der Verfasser in dieser Schrift sich selbst als den Begründer einer

1) Bunsen, Wied. Ann. 20. p. 558. 1883.
2) Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 339. 1885.
3) Pfeiffer, Beibl. 8. p. 630. 1884.
4) H. Grassmann, Wied. Ann. 1. p. 606. 1877.
5) F. Auerbach, Wied. Ann. 4. p. 508. 1878.

vollständigen Vocaltheorie nennt (er sagt mit Bezug auf eine Stelle im Programm des Stettiner Gymnasiums vom Jahre 1854: „Diese Stelle in meinem Programm ist, obwohl sie eine vollständige Theorie der Vocaltöne, an der es bis jetzt noch fehlte, in sich schliesst, gänzlich unbeachtet geblieben. Fünf Jahre später trat Hr. Helmholtz etc.“), sondern auch, weil die darin ausgesprochenen Ansichten wesentlich neue Ideen enthalten, die, obgleich von der Gelehrtenwelt noch wenig beachtet, für die Vocaltheorie von besonderer Bedeutung sind. Dass diese Theorie bis jetzt so wenig Beachtung gefunden, dürfte hauptsächlich darin seinen Grund haben, dass Grassmann dieselbe nur sehr dürftig durch Experimente gestützt hat. Es sei deshalb der Zweck dieser Arbeit, mittelst einer Reihe von Versuchen, die ich unter Leitung des Hrn. Hofrath Professor Dr. Sohncke im physikalischen Laboratorium der Universität Jena angestellt habe, und der Resultate neuerdings anderweitig angestellter Experimente, die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie zu prüfen.

Zum besseren Verständniss sei es mir gestattet, das Wesentliche derselben in kurzen Worten mitzutheilen.

Danach sind die Vocale der Reihe *u—ü—i* durch das Mitklingen nur eines Obertones[1]) charakterisirt und dieser Oberton reiche für *u* von *c* bis ungefähr c''' (dreigestrichenes *c*) hinauf, für *ü* von da bis etwa e^{IV}, für *i* von da bis zu beliebiger Höhe. Sei der betreffende Oberton tiefer, so entstehe ein dunkleres *u—ü—i*, sei er höher, so entstehe ein helleres *u—ü—i*; immer aber bleibe der Vocalcharakter an eine bestimmte Höhe des Obertones gebunden. Hiernach wäre das *u* mit dem Obertone *c* ein sehr tiefes, das tiefste, was überhaupt im Bereich der menschlichen Stimme vorkäme, dagegen ein *u* mit dem Obertone c''' wäre das höchste, und wenn der Oberton über c''' hinausstiege, würde ein *ü* entstehen.

Während bei *u-ü-i* nur je ein Oberton mitklinge, höre man bei *a* eine ganze Reihe (7 bis 9) in fast gleicher Stärke.

---

1) Unter Oberton ist ein solcher Ton zu verstehen, dessen Schwingungszahl ein ganzes Vielfaches der Schwingungszahl des Grundtones, d. h. desjenigen Tones ist, auf den der Vocal angegeben wird.

Alle übrigen Vocale liessen sich aus diesen durch den Uebergang eines Vocals der Reihe *u*-*ü*-*i* in *a* ableiten, und zwar auf folgende Weise. Grassmann sagt p. 617 seiner Abhandlung: „Ich definire den Vocal *o* als $u + a$, d. h. die Obertöne von *o* liegen von dem charakteristischen Ton des *u*, also von *c'*, halb so weit entfernt, als die Obertöne von *a*. Ist z. B *c* der Grundton, so enthält *a* die Obertöne von *c'* bis *c'''*, also *o* die Obertöne von *c'* bis *c''*, also *c' g' c''*, wo *g'* statt der nicht zu den Obertönen von *c* gehörigen Töne eintritt, welche nach obiger Gleichung[1]) hervortreten müssten. Aehnlich kann man den Vocal *ö* als in der Mitte zwischen *ü* und *a* liegend annehmen und *e* als in der Mitte zwischen *i* und *a* liegend. Man kann hiernach, wenn man *u*—*i*—*a* oder irgend drei andere Vocale, von denen einer nicht als zwischen den beiden anderen liegend erscheint, durch drei Punkte einer Ebene darstellt, jeden anderen Vocal durch einen genau bestimmten Punkt dieser Ebene darstellen.“ Dies kurz die Lehre Grassmann's.

II. Versuche mit Stimmgabeln.

1. Ueber die Resonanz der Mundhöhle. Beim Beginn dieser Versuche lag es nahe, mittelst der von Hrn. von Helmholtz angegebenen analytischen Stimmgabelmethode festzustellen, ob die Tonhöhe stärkster Resonanz der Mundhöhle für jeden Vocal eine feste ist, wie v. Helmholtz lehrt, oder ob derselbe für einen und denselben Vocal eine verschiedene ist, was mehr der Grassmann'schen Theorie entsprechen würde. Zu diesem Zwecke waren mir ausser den im physikalischen Institut vorhandenen Stimmgabeln durch freundliche Vermittelung des Hrn. Professor Sohncke von Hrn. Hofrath Professor Dr. Preyer dahier noch eine Anzahl anderer Stimmgabeln zur Verfügung gestellt.

Am geeignetsten zu diesen Versuchen erschien mir der Vocal *u*, da derselbe nach v. Helmholtz nur eine Tonhöhe stärkster Resonanz besitzt (*ä*—*e*—*i* etc. besitzen nach ihm zwei Tonhöhen stärkster Resonanz), die auf *f* festgesetzt ist, und nach Grassmann durch das Mitklingen nur eines Obertones

1) S. p. 617 der Grassmann'schen Abhandlung.

charakterisirt ist. Da dieser Oberton aber, wie wir oben gesehen haben, je nach der Höhe des Grundtones oder der Verschiedenheit der Vocalnüance nach Grassmann ein verschiedener sein soll, so muss auch jede, auf eine beliebige Höhe abgestimmte Gabel stärker erklingen, wenn man sie angeschlagen vor die Mundöffnung bringt, während man die Mundtheile in die Stellung bringt, als wolle man *u* auf einen Ton sprechen oder singen, der zu dem betreffenden Stimmgabelton Grundton ist. Die Versuche, die ich auf diese Weise besonders mit den auf *b'* und *b''* (nach v. Helmholtz charakteristische Töne für die Vocale *o* und *a*) abgestimmten Gabeln angestellt habe, bestätigen diese Voraussetzung der Grassmann'schen Theorie in vollkommener Weise, ja der Ton der *b'*-Stimmgabel wird bei der *u*-Mundstellung derart verstärkt, dass, wenn man dieselbe zuerst vor die Mundöffnung der *u*-Mundstellung bringt und die Mundtheile dann plötzlich in die *o*-Mundstellung überführt, während man die Gabel unverändert in derselben Lage lässt, man im Zweifel ist, bei welcher Mundstellung die Gabel am stärksten erklingt. Fast ebenso ist das Verhältniss, wenn man die *b''*-Gabel angeschlagen vor die Mundöffnung bringt, während die Mundtheile in der Stellung sich befinden, als wolle man *u* auf den Ton *b'* singen und dann dieselben in die a^o- oder *o*-Mundstellung ebenfalls wieder plötzlich überführt. (Bei der reinen *a*-Mundstellung wurde der Stimmgabelton nur sehr wenig verstärkt). Dabei ist der durch die Mundhöhlenresonanz verstärkte Klang der Stimmgabel ein verschiedener, je nachdem dieselbe sich vor der Mundöffnung der *u*-, *o* oder a^o-Mundstellung befindet, ja der Unterschied des Klanges ist so gross, dass bei günstig ausfallenden Versuchen selbst Zuhörer, ohne die betreffende Mundstellung zu sehen, die Vocale $a^o - o - u$ erkennen, wenn die Mundtheile rasch nacheinander die resp. Stellungen einnehmen, während die Stimmgabel in unveränderter Lage bleibt.

Ich muss bemerken, dass diese Versuche für den Anfänger deshalb nicht ohne Schwierigkeit sind, weil es nicht ganz leicht ist, die Mundtheile in der Stellung, in welcher man einen bestimmten Vocal in bestimmter Höhe singen will, genau festzuhalten und zu gleicher Zeit die Stimmgabel in die richtige

Lage vor der Mundöffnung zu bringen. Besonders beim Vocal *u* kommt es sehr auf die richtige Stellung der Stimmgabel vor der Mundöffnung an, da dieselbe hier sehr enge ist, und man bei der geringsten Verschiebung der Stimmgabel nur sehr schwache oder gar keine Resonanz vernimmt. Ausserdem muss ich darauf aufmerksam machen, dass es bei derartigen Versuchen angezeigt ist, die Stimmgabel zuerst etwas verklingen zu lassen, um die Mitwirkung der gleich nach dem Anschlagen vorhandenen höheren Theiltöne auszuschliessen. Auf gleiche Weise mit Gabeln von verschiedener Tonhöhe angestellte Versuche ergaben ähnliche Resultate, d. h. alle Stimmgabelklänge werden mehr oder weniger verstärkt, wenn man die Stimmgabel angeschlagen vor die Mundöffnung bringt, während die Mundtheile die Stellung einnehmen, als wolle man *u—o* oder *a°* auf einen Ton singen, zu welchem der betreffende Stimmgabelton erster Oberton ist. Dagegen vernimmt man nur schwache Resonanz, wenn man die Versuche in gleicher Weise in Bezug auf die Vocale *a—e—i* anstellt.

Wenn auch diese Versuche im allgemeinen für die Grassmann'sche Theorie sprechen, so halte ich dieselben doch nicht für so massgebend, um allein daraus ein positives Urtheil für die Richtigkeit derselben abzugeben; dagegen kann man mit Bestimmtheit daraus erkennen, dass die Tonhöhe stärkster Resonanz für den Vocal *u* wenigstens keine feste ist, sondern dass sich dieselbe mit der Aenderung der Höhe des Grundtones ebenfalls ändert. Geeigneter zur Beurtheilung der Grassmann'schen Theorie erscheint mir die ebenfalls von v. Helmholtz angegebene.

2. Synthetische Stimmgabelmethode. Bei diesen Versuchen verfuhr ich ganz nach den Grassmann'schen Angaben, indem ich die einzelnen Vocale dadurch darzustellen suchte, dass ich einen oder mehrere Obertöne mit dem Grundton zusammen erklingen liess. Ich begann mit den nach Grassmann einfachsten Vocalen der Reihe *u—ü—i*, indem ich zuerst die beiden auf *c* (Grundton) und *c'* (erster Oberton) abgestimmten Gabeln, die auf Resonanzkästen aufgesetzt sind, mit dem Violinbogen gleich stark anstrich. Der dabei vernommene Klang gleicht mehr einem *o*-ähnlichen *u*, der mehr

und mehr den Charakter eines schönen, reinen *u* annimmt, je mehr einer dieser beiden Töne neben dem anderen schwindet, sodass es beinahe den Anschein hat, als sei der Vocal *u* durch einen einfachen Ton darzustellen.[1]) Lässt man statt des ersten den zweiten, dritten etc. Oberton mit dem Grundton zusammen erklingen, so nimmt der Vocalcharakter eine immer hellere Färbung an und geht schliesslich, ganz nach Grassmann's Angaben, in *ü* über. Dabei muss ich jedoch bemerken, dass, um ein schönes *ü* darzustellen, der hohe Oberton in mindestens gleicher Stärke neben dem Grundton erklingen muss; *i* erhält man, wenn man den Grundton nur schwach, dagegen einen hohen Oberton sehr stark erklingen lässt; überhaupt ist der Klang einer auf einen hohen Ton abgestimmten Gabel dem *i*-Klang sehr ähnlich. Danach wäre also *u* charakterisirt durch Grundton und einen Oberton, der um so stärker erklingen muss, je weiter er sich vom Grundton entfernt; *ü* durch Grund- und stärker klingenden höheren Oberton und *i* durch Grund- und stark klingenden hohen Oberton. Jedenfalls ist durch diese Versuche festgestellt, dass die genannten Vocale hauptsächlich durch das Mitklingen nur eines Obertones charakterisirt sind, denn lässt man zum gleich stark klingenden Grund- und ersten Oberton noch den zweiten hinzutreten, so vernimmt man sofort eine Aenderung des Klanges, der sich am deutlichsten als *o* markirt, wenn man plötzlich einen oder noch besser beide Obertöne zum Schweigen bringt. Der plötzliche Uebergang von einem zum anderen Klang lässt deutlich die Vocale *o* und *u* erkennen. Schöner und voller klingt das *o*, wenn man, ausser den beiden genannten, noch den dritten Oberton mitklingen lässt, sodass also dieser Klang besteht aus dem Grundton *c* und den Obertönen *c'*, *g'*, *c''*.[2]) Erkennt man bei dem Zusammenklingen von vier Partialtönen noch ein deutliches *o*, so vernimmt man sofort wieder eine Aenderung des Klanges,

1) Uebereinstimmend mit v. Helmholtz insofern, als bei ihm der Grundton *B* allein ebenfalls *u* darstellte, welches schöner klang, wenn *b* und *f'* leise mittönte.

2) Nach v. Helmholtz lässt sich ein sehr schönes *o* hervorbringen, wenn man *b'* stark angibt, daneben schwächer *b*, *f'* und *d''*; dabei muss der Grundton *B* gedämpft werden.

wenn man noch den sechsten Partialton hinzutreten lässt. (Eine Stimmgabel für den vierten Oberton, resp. fünften Partialton stand mir nicht zur Verfügung.) Dabei lässt sich der Charakter der einzelnen Vocale auch wieder am leichtesten erkennen, wenn man zunächst den zuletzt hinzugetretenen Oberton verstummen lässt und dann zwei beliebige oder besser alle drei Obertöne plötzlich zum Schweigen bringt. Geschieht dies, so erkennt man sofort der Reihe nach die Vocale a^o-o-u, und zwar so deutlich, dass einmal einige Personen, die sich zufällig im Zimmer befanden und gar nicht wussten, um was es sich handelte, auf Befragen sofort diese drei Vocale nannten.

Auffallend ist der Uebergang von a^o zu *a*, wenn man noch einen weiteren Oberton (ich gebrauchte in Ermangelung einer genau passenden Stimmgabel den Ton einer Stimmgabel, die 1000 Schwingungen macht) hinzutreten lässt. Es scheint, als ob dieser Ton allein den Vocalcharakter bestimme, also, übereinstimmend mit v. Helmholtz, wirklich charakteristischer Ton für den Vocal *a* sei. Man überzeugt sich jedoch leicht, dass nur der Gesammtklang aller Partialtöne es ist, der den Vocalcharakter ausmacht, wenn man alle Obertöne, ausgenommen den sogenannten charakteristischen, plötzlich zum Schweigen bringt. Sofort hört man ein deutliches, hellklingendes *u*, und zwar markirt sich der Uebergang so scharf, dass man glaubt, jemand *a—u* sprechen zu hören.

Den Vocal *ö* konnte ich nach Grassmann'schen Angaben zwar leidlich, doch nicht so gut wie die übrigen Vocale darstellen, wohl aus dem Grunde, weil mir, wie schon oben bemerkt, der vierte Oberton fehlte und dieser jedenfalls in dem *ö*-Klange nicht fehlen darf. Den Vocal *e* vermochte ich deswegen nicht markirt genug darzustellen, weil die mir zur Verfügung stehenden hohen Stimmgabeln nicht auf Resonanzkästen aufgesetzt waren und infolge dessen zu rasch verklangen.

Lässt sich aus diesen Versuchen die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie nicht in allen Theilen nachweisen, so geht doch aus denselben mit Bestimmtheit hervor, dass es nicht ein Ton von bestimmter Höhe ist, der einem Vocal seinen Charakter verleiht, sondern dass hauptsächlich die verschiedene Anzahl und Lage der verstärkten Obertöne die Vocale unterscheiden.

III. Versuche mit dem Phonographen.

Wenn sich, wie v. Helmholtz sagt, die menschliche Stimme anders verhält wie die künstlichen Instrumente, dieselbe sich also durch künstliche Instrumente nicht vollkommen nachahmen lässt, so sind uns mit der Erfindung des Phonautographen und Phonographen Apparate an die Hand gegeben, mittelst welcher wir die von der menschlichen Stimme erzeugten Töne direct untersuchen können; es sind also diese Apparate besonders dazu geeignet, die Richtigkeit, resp. Unrichtigkeit der verschiedenen Vocaltheorien festzustellen. Bisher wurde die Frage meistens nur so gestellt, ob die Höhe des charakteristischen Tones unabhängig von der Tonhöhe des Grundtones sei, wie v. Helmholtz behauptet, oder ob dieselbe von der Höhe des Grundtones abhängig, d. h. ob der charakteristische Ton „Oberton" sei.

Von der Grassmann'schen Theorie aber hat, wie schon in der Einleitung bemerkt, kaum jemand Notiz genommen. Die seit Erfindung der genannten Apparate zahlreich mit denselben angestellten Versuche beschäftigen sich denn auch nur damit, die Richtigkeit einer der beiden genannten Ansichten nachzuweisen.

Ueber die Versuche mit dem Phonautographen sagt Professor Graham Bell in einer Rede, gehalten am 15. April 1879 in der Nationalacademie für Künste und Wissenschaft zu London[1]): „Wenn ‚the fixed pitch Theorie' (Helmholtz'sche Theorie) richtig wäre, würden nach den Fourier'schen Ausführungen die Vocale keine periodischen Curven hinterlassen, wenn sie auf einen Ton gesungen würden, welcher zu dem charakteristischen Ton nicht Grundton ist. Dagegen würden, wenn ‚the harmonic hypothesis' (Lehre von der relativen Tonhöhe des charakteristischen Tones) richtig wäre, die Curven immer periodische Curven sein müssen, und der vorherrschende Partialton, der immer in bestimmtem Verhältniss zum Grundton in Bezug auf Höhe und Stärke steht, würde für jeden Vocal eine bestimmte Form der Curve hervorbringen, welche für dieselben

1) G. Bell, Journ. of otology. 1. p. 173. 1879.

Vocale bei verschiedener Höhe constant sein würde. Die von mir und W. Blake gezogenen Vocalcurven waren periodische Curven und scheinen die genannten Schlüsse zu bestätigen, wenn auch die Schwingungsform bei verschiedener Höhe nicht immer dieselbe ist."

Vergleichen wir diese Ausführungen Graham Bell's und seine angeführten Versuchsresultate mit der Grassmann'schen Theorie, so finden wir nicht allein eine Bestätigung dafür, dass die charakteristischen Töne Obertöne sein müssen, sondern wir finden in der Grassmann'schen Theorie auch die Erklärung für die verschiedenen Schwingungsformen bei einem und demselben Vocal in verschiedener Tonhöhe. Wenn „the harmonic hypothesis" voraussetzt, dass der charakteristische Ton in einem ganz bestimmten Verhältniss zum Grundton in Bezug auf Tonhöhe und Stärke steht, so gilt dies vielleicht für eine ganz bestimmte Aussprache des Vocals, für eine ganz bestimmte Vocalnüance. Die Vocalaussprachen sind aber erfahrungsgemäss nicht immer dieselben; sie hängen nicht allein ab von den verschiedenen Dialecten, sondern sind sogar bei einer und derselben Stimme, besonders in verschiedenen Tonhöhen, in denen sie gesprochen oder gesungen werden, verschieden. Singt man z. B. *o* auf einen sehr tiefen Ton, so nimmt es mehr den Charakter eines *a°* an, während es in ganz hohen Tonlagen mehr nach *u* hinneigt. Dementsprechend wird also auch die Form der Curvenperiode eine andere sein, wenn man einen Vocal auf einen tiefen, als wenn man ihn auf einen hohen Ton singt. Da aber, wie Bell ausführt, die Form der Curve abhängt von dem Verhältniss, in dem der charakteristische Ton in Bezug auf Höhe und Stärke zum Grundton steht, so wird auch dieses für jeden Vocal, entsprechend seinen verschiedenen Nüancen, ein verschiedenes sein, ganz wie wir es durch die Grassmann'sche Theorie erklärt finden.

Während also, wie Professor Bell mittheilt, durch die Versuche mit dem Phonautographen die Lehre von der relativen Tonhöhe des charakteristischen Tones bestätigt wird, findet man Bestätigung der entgegengesetzten Ansicht durch die Versuche mit dem Phonographen. Spricht oder singt man nämlich einen Vocal in den Schallbecher des Phonographen,

während die Walze desselben mit bestimmter Geschwindigkeit gedreht wird, so wird derselbe Vocal von dem Apparat reproducirt, wenn dabei die Umdrehungsgeschwindigkeit dieselbe ist. Wäre nun die Lehre von der relativen Tonhöhe wirklich richtig, so dürfte sich der Vocalcharakter auch dann nicht ändern, wenn bei der Reproduktion die Umdrehungsgeschwindigkeit eine andere wäre als diejenige, bei welcher man den Vocal in den Apparat gerufen hat. Der Vocalcharakter ändert sich aber, wenn man bei der Reproduktion die Walze des Phonographen mit beschleunigter oder verminderter Geschwindigkeit dreht, woraus man schloss, dass die Lehre von der absoluten Tonhöhe des charakteristischen Tones richtig sei. Die von mir auf diese Weise zur Prüfung der Grassmann'schen Vocaltheorie angestellten Versuche lieferten folgende Resultate:

1. *u* in den Schallbecher des Phonographen gerufen, während die Walze mit mässiger Geschwindigkeit gedreht wird, wird als derselbe Vocal reproducirt bei derselben und verminderter Umdrehungsgeschwindigkeit. Ist die Umdrehungsgeschwindigkeit eine grössere, so wird ein *ü* und bei noch schnellerer Umdrehung ein *i* gehört. Letzterer Ton entspricht jedoch mehr einem schrillen Pfeifton.

2. *ü* in den Apparat gerufen, wird als derselbe Vocal reproducirt, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit dieselbe wie beim Hineinsprechen ist. Man hört jedoch ein *u* bei verminderter und ein *i* bei beschleunigter Umdrehung.

3. *o* in den Phonographen gerufen, wird als *o* deutlich wieder erkannt bei gleicher und verminderter Umdrehungsgeschwindigkeit. Gerade bei verminderter Umdrehungsgeschwindigkeit hörte ich, im Gegensatz zu Cross in Boston, welcher ein *u* vernommen hat, ein schönes, dunkles *o*. Der Vocalcharakter wurde dagegen geändert, d. h. es wurde ein *ö* reproducirt bei beschleunigter Umdrehung und ein *e* bei noch grösserer Umdrehungsgeschwindigkeit.

4. *a* in den Schallbecher des Phonographen gerufen, behält seinen Charakter bei der Reproduktion, wenn die Umdrehungsgeschwindigkeit dieselbe ist oder vergrössert wird. Man hört jedoch bei verminderter Geschwindigkeit ein *a*°, obgleich dieser Vocal nach der Grassmann'schen Theorie auch bei

verminderter Umdrehungsgeschwindigkeit seinen Charakter beibehalten müsste. Dies ist jedoch, wie ich glaube, mehr dem Umstande zuzuschreiben, dass der Apparat bei langsamer Umdrehung der Walze die hohen Obertöne nur schwer, wenigstens nicht in dem Maasse laut reproducirt, dass sie von dem Ohre vernommen werden können, sodass auch diese Versuche mit dem Phonographen die Grassmann'sche Theorie, besonders in Bezug auf die Erklärung von dem Uebergang der Vocale ineinander, durchaus bestätigen. Beachtet man nun die Thatsache, dass die durch beide Apparate gewonnenen Resultate die Grassmann'sche Theorie bestätigen, während sie sich in Bezug auf die beiden anderen Theorien direct widersprechen, so dürfte das allein schon als hinreichender Beweis für die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie betrachtet werden.

Aber auch andere, eingehendere Versuche, die mit dem Phonautographen von Schneebeli in Zürich und mit dem Phonographen von Jenkin und Ewing in Edinburgh, sowie von mir angestellt wurden, bestätigen dieselbe. Die von den genannten Herren angestellten Versuche beschränken sich hauptsächlich auf die Vocale *o* und *u*, und sind, wie alle mit diesen Apparaten angestellten Versuche, nur dazu benutzt, eine der beiden obengenannten Ansichten zu beweisen. Es blieb mir deshalb überlassen, nicht nur die vorhandenen Resultate mit der Grassmann'schen Theorie zu vergleichen, sondern auch, um dieselbe in allen ihren Theilen prüfen zu können, die Versuche auf die übrigen Vocale auszudehnen. Wenn sich, trotz der schon in ausgedehnterem Maasse vorhandenen Resultate, meine Versuche auch auf die Vocale *o* und *u* erstrecken, so geschah dies einmal, um die Richtigkeit und Zuverlässigkeit dieser Versuche zu prüfen, und das andere mal, um mich von der Brauchbarkeit eines von mir zum erstenmal zu diesem Zweck angewandten Apparates zu überzeugen.

Diese Versuche mit dem Phonographen bestehen nämlich darin, dass man die für Vocale erhaltenen Eindrücke auf dem Stanniol des Phonographen mittelst eines geeigneten Apparates in vergrössertem Maassstabe als Curven auf Papier überträgt und diese Curven dann einer genaueren Untersuchung unterzieht. Der von Jenkin und Ewing gebrauchte, eigens

zu diesem Zweck construirte Apparat[1]) ist zwar sehr sinnreich, doch so complicirter Art, dass ich es beim Beginn dieser Versuche als meine erste Aufgabe betrachtete, einen einfacheren Apparat zu finden, der besser zu handhaben und leichter zu beschaffen wäre. Einen solchen, der diesen Anforderungen durchaus genügen dürfte, besitzen wir in dem Marey'schen, von Knoll verbesserten Polygraphen, der schon vielfach, besonders zu physiologischen Versuchen gebraucht und mir zu diesen Versuchen von Hrn. Professor Sohncke vorgeschlagen wurde. Um denselben hierzu benutzen zu können, bedarf derselbe nur einer kleinen Aenderung in Bezug auf den Theil des Apparates, der dazu dient, die auf dem Stanniol gemachten Eindrücke aufzunehmen. Ich gebrauchte dazu eine der Marey'schen ähnliche Trommel, deren Ausflussrohr statt nach der Seite nach oben gerichtet ist, und auf deren sehr empfindlichen Membrane genau in der Mitte ein Stift mit vorn abgerundeter Spitze (ähnlich dem Stifte des Phonographen, der die Eindrücke in das Stanniol macht) aufgeklebt ist. Diese Trommel ist an einem festen Metallstück, behufs genauer Einstellung des Stiftes zu den Stannioleindrücken, mikrometrisch verstellbar angebracht. Das Metallstück selbst ist auf einem viereckigen Brett aufgeschraubt, dessen Dicke so gewählt werden muss, dass der Stift beim Einstellen genau senkrecht zur Phonographenwalze steht. Die Communication dieser Trommel mit einem Marey'schen „Tambour enregistreur", der den ca. 10 cm langen Schreibhebel trägt, wird durch einen Gummischlauch gebildet. Auf einen durch ein Uhrwerk um eine senkrechte Axe bewegten Cylinder ist das mit einer dünnen Russschicht überzogene Papier aufgeklebt, auf welches der genannte Hebel zeichnet. Die gröbere Einstellung desselben erfolgt durch Bewegung an und um einen senkrecht stehenden Stab, die feinere Einstellung zum rotirenden Cylinder durch eine Schraube. Ausserdem kann die Stellung des Schreibhebels zur Horizontalen durch eine andere Schraube regulirt werden. Der Hebel wird dadurch in Thätigkeit gesetzt, dass beim Drehen der Phonographenwalze, infolge der in dem Stanniol befindlichen Eindrücke, die von dem oben-

1) Jenkin u. Ewing, Trans. Roy. Soc. Edin. 28. p. 1. Plate 35 u. 36.

beschriebenen Stift überfahren werden, in der zuerst genannten Trommel Luftverdünnungen und Verdichtungen stattfinden, die durch den Gummischlauch zum Marey'schen „Tambour enregistreur" übertragen werden und dort den sehr leichten und leicht beweglichen Hebel auf und nieder bewegen. Die Dichtigkeitsänderung der Luft in dem Apparate entspricht selbstverständlich genau den durch die einzelnen Vocale auf dem Stanniol hervorgebrachten Eindrücken, und da die Bewegung des Schreibhebels wiederum nur abhängt von dieser Dichtigkeitsänderung, so werden die von ihm gezeichneten Curven genau den einzelnen Vocalen entsprechen. In der That gleichen die mit diesem Apparat für die Vocale *o* und *u* erhaltenen Curven denjenigen, die Jenkin und Ewing[1]) für diese Vocale aufgezeichnet haben, sowie auch denjenigen, die Schneebeli in Zürich mit dem Phonautographen erhalten hat[2]), ein Beweis dafür, dass dieser Apparat an Leistungsfähigkeit dem von Jenkin und Ewing gebrauchten in keiner Weise nachsteht. Er hat jedoch, wie schon gesagt, den grossen Vorzug vor demselben, dass er ungleich viel einfacher, leichter zu beschaffen und, da er die Stannioleindrücke direct aufnimmt, viel bequemer und leichter zu handhaben ist, sodass ich die Hoffnung auszusprechen wage, dass dieser Apparat zu neuen Versuchen auf diesem Gebiete Veranlassung geben wird.

Die so erhaltenen Curven lassen sich, weil periodisch, darstellen durch die Fourier'sche Reihe:

$$y = A_o + \sum_{o}^{n-1} A_k \sin \frac{2\pi}{n} Kx + B_k \cos \frac{2\pi}{n} K,$$

wo A_o eine Constante, die abhängt von der Wahl der Lage der x-Axe und A_k und B_k so zusammenhängen, dass $\sqrt{A_k^2 + B_k^2} = \alpha_k =$ der Amplitude des Kten Partialtones ist. Da aber die Intensität der Partialtöne proportional ist dem Quadrat ihrer Amplituden und ihrer bezüglichen Schwingungszahlen, so lässt sich hieraus die Intensität einer beliebigen Anzahl von Partialtönen

1) Jenkin u. Ewing, vgl. Nature 18. p. 340 u. 394. London.

2) Schneebeli, Archives des Sciences physiques et nat. troisième Période. 1. Pl. I.

berechnen, wenn die entsprechende Anzahl Werthe für y bekannt sind. Zu dem Zweck theilt man eine Periode der zu untersuchenden Curve in n gleiche Theile und misst die dazu gehörigen Ordinaten, wodurch man n Werthe für y erhält. Zur Prüfung der Grassmann'schen Theorie ist es angemessen, die Intensität einer grösseren Anzahl Partialtöne berechnen zu können, weswegen ich die Periode zunächst in 16 und später zur Controle meiner Rechnung in 24 gleiche Theile theilte.

Die Werthe für A und B berechnen sich dann wie folgt:

$$24A_0 = y_0 + y_1 + y_2 + \cdots\cdots + y_{23},$$

$$12A_1 = y_6 - y_{18} + (y_1 + y_{11} - y_{13} - y_{23})\sin 15^0 + (y_2 + y_{10} - y_{14} - y_{22}) \cdot \sin 30^0 + (y_3 + y_9 - y_{15} - y_{21})\sin 45^0 + (y_4 + y_8 - y_{16} - y_{20}) \cdot \sin 60^0 + (y_5 + y_7 - y_{17} - y_{19})\sin 75^0,$$

$$12B_1 = y_0 - y_{12} + (y_1 - y_{11} - y_{13} + y_{23})\cos 15^0 + (y_2 - y_{10} - y_{14} + y_{22}) \cdot \cos 30^0 + (y_3 - y_9 - y_{15} + y_{21})\cos 45^0 + (y_4 - y_8 - y_{16} + y_{20}) \cdot \cos 60^0 + (y_5 - y_7 - y_{17} + y_{19})\cos 75^0,$$

$$12A_2 = y_3 - y_9 + y_{15} - y_{21} + (y_1 + y_5 - y_7 - y_{11} + y_{13} + y_{17} - y_{19} - y_{23}) \cdot \sin 30^0 + (y_2 + y_4 - y_8 - y_{10} + y_{14} + y_{16} - y_{20} - y_{22})\sin 60^0,$$

$$12B_2 = y_0 - y_6 + y_{12} - y_{18} + (y_2 - y_4 - y_8 + y_{10} + y_{14} - y_{16} - y_{20} + y_{22}) \cdot \cos 60^0 + (y_1 - y_5 - y_7 + y_{11} + y_{13} - y_{17} - y_{19} + y_{23})\cos 30^0,$$

$$12A_3 = y_2 - y_6 + y_{10} - y_{14} + y_{18} - y_{22} + (y_1 + y_3 - y_5 - y_7 + y_9 + y_{11} - y_{13} - y_{15} + y_{17} + y_{19} - y_{21} - y_{23})\sin 45^0,$$

$$12B_3 = y_0 - y_4 + y_8 - y_{12} + y_{16} - y_{20} + (y_1 - y_3 - y_5 + y_7 + y_9 - y_{11} - y_{13} + y_{15} + y_{17} - y_{19} - y_{21} + y_{23})\cos 45^0,$$

$$12A_4 = (y_1 + y_2 - y_4 - y_5 + y_7 + y_8 - y_{10} - y_{11} + y_{13} + y_{14} - y_{16} - y_{17} + y_{19} + y_{20} - y_{22} - y_{23})\sin 60^0,$$

$$12B_4 = y_0 - y_3 + y_6 - y_9 + y_{12} - y_{15} + y_{18} - y_{21} + (y_1 - y_2 - y_4 + y_5 + y_7 - y_8 - y_{10} + y_{11} + y_{13} - y_{14} - y_{16} + y_{17} + y_{19} - y_{20} - y_{22} + y_{23}) \cdot \cos 60^0,$$

$$12A_5 = y_6 - y_{18} + (y_1 + y_{11} - y_{13} - y_{23})\sin 75^0 + (y_2 + y_{10} - y_{14} - y_{22}) \cdot \sin 30^0 - (y_3 + y_9 - y_{15} - y_{21})\sin 45^0 - (y_4 + y_8 - y_{16} - y_{20}) \cdot \sin 60^0 + (y_5 + y_7 - y_{17} - y_{19})\sin 15^0,$$

$$12B_5 = y_0 - y_{12} + (y_1 - y_{11} - y_{13} + y_{23})\cos 75^0 - (y_2 - y_{10} - y_{14} + y_{22}) \cdot \cos 30^0 - (y_3 - y_9 - y_{15} + y_{21})\cos 45^0 + (y_4 - y_8 - y_{16} + y_{20}) \cdot \cos 60^0 + (y_5 - y_7 - y_{17} + y_{19})\cos 15^0,$$

$$12\,A_6 = y_1 - y_3 + y_5 - y_7 + y_9 - y_{11} + y_{13} - y_{15} + y_{17} - y_{19} + y_{21} - y_{23},$$

$$12\,B_6 = y_0 - y_2 + y_4 - y_6 + y_8 - y_{10} + y_{12} - y_{14} + y_{16} - y_{18} + y_{20} - y_{22},$$

$$12\,A_7 = -y_6 + y_{18} + (y_1 + y_{11} - y_{13} - y_{23}) \sin 75^0 - (y_2 + y_{10} - y_{14} - y_{22}) \,.\, \sin 30^0 - (y_3 + y_9 - y_{15} - y_{21}) \sin 45^0 + (y_4 + y_8 - y_{16} - y_{20}) \,.\, \sin 60^0 + (y_5 + y_7 - y_{17} - y_{19}) \sin 15^0,$$

$$12\,B_7 = y_0 - y_{12} - (y_1 - y_{11} - y_{13} + y_{23}) \cos 75^0 - (y_2 - y_{10} - y_{14} + y_{22}) \,.\, \cos 30^0 + (y_3 - y_9 - y_{15} + y_{21}) \cos 45^0 + (y_4 - y_8 - y_{16} + y_{20}) \,.\, \cos 60^0 - (y_5 - y_7 - y_{17} + y_{19}) \cos 15^0,$$

$$12\,A_8 = (y_1 - y_2 + y_4 - y_5 \pm y_7 - y_8 + y_{10} - y_{11} + y_{13} - y_{14} + y_{16} - y_{17} + y_{19} - y_{20} + y_{22} - y_{23}) \sin 60^0,$$

$$12\,B_8 = y_0 - y_3 + y_6 - y_9 + y_{12} - y_{15} + y_{18} - y_{21} - (y_1 - y_2 - y_4 + y_5 + y_7 - y_8 - y_{10} + y_{11} + y_{13} - y_{14} - y_{16} + y_{17} + y_{19} - y_{20} - y_{22} + y_{23}) \cos 60^0,$$

$$12\,A_9 = (y_1 + y_3 - y_5 - y_7 + y_9 + y_{11} - y_{13} - y_{15} + y_{17} + y_{19} - y_{21} - y_{23}) \,.\, \sin 45^0 - y_2 + y_6 - y_{10} + y_{14} - y_{18} + y_{22},$$

$$12\,B_9 = y_0 - y_4 + y_8 - y_{12} + y_{16} - y_{20} - (y_1 - y_3 - y_5 + y_7 + y_9 - y_{11} - y_{13} + y_{15} + y_{17} - y_{19} - y_{21} + y_{23}) \,.\, \cos 45^0,$$

$$12\,A_{10} = y_3 - y_9 + y_{15} - y_{21} + (y_1 + y_5 - y_1 - y_{11} + y_{13} + y_{17} - y_{19} - y_{23}) \,.\, \sin 30^0 - (y_2 + y_4 - y_8 - y_{10} + y_{14} + y_{16} - y_{20} - y_{22}) \sin 60^0,$$

$$12\,B_{10} = y_0 - y_6 + y_{12} + y_{18} + (y_1 - y_5 - y_7 + y_{11} + y_{13} - y_{17} - y_{19} + y_{23}) \,.\, \cos 30^0 + (y_2 - y_4 - y_8 + y_{10} + y_{14} - y_{16} - y_{20} + y_{22}) \cos 60^0,$$

$$12\,A_{11} = -y_6 + y_{18} + (y_1 + y_{11} - y_{13} - y_{23}) \sin 15^0 - (y_2 + y_{10} - y_{14} - y_{22}) \,.\, \sin 30^0 + (y_3 + y_9 - y_{15} - y_{21}) \sin 45^0 - (y_4 + y_8 - y_{16} - y_{20}) \,.\, \sin 60^0 + (y_5 + y_7 - y_{17} - y_{19}) \sin 75^0,$$

$$12\,B_{11} = y_0 - y_{12} - (y_1 - y_{11} - y_{13} + y_{13}) \cos 15^0 + (y_2 - y_{10} - y_{14} + y_{22}) \,.\, \cos 30^0 - (y_4 - y_9 - y_{15} + y_{31}) \cos 45^0 + (y_4 - y_8 - y_{16} + y_{20}) \,.\, \cos 60^0 - (y_5 - y_7 - y_{17} + y_{19}) \cos 75^0,$$

$$24\,B_{12} = y_0 - y_1 + y_2 - y_3 + \cdots\cdots$$

Da die Curvenperioden alle hinreichend klein waren, so benutzte ich, um die Messungen mit grösstmöglicher Genauigkeit auszuführen, ein Mikroskop, in dessen Ocular sich ein quadratisches Netz von 0,1 mm Linienabstand befand. Alle Messungen wurden einmal vor- und einmal rückwärts vorgenommen, und, wenn dieselben nicht übereinstimmten, auf dieselbe Weise wiederholt. Ausserdem wurden zur Controle die

ziemlich flachen Curven, die durch die Vocale *ö* und *e* erzeugt werden, noch auf diese Weise gemessen, dass ich die Curven auf dem Schlitten einer Theilmaschine befestigte und sie damit vor dem Mikroskop, in dessen Ocular sich jetzt nur eine senkrechte Theilung von 0,05 mm Linienabstand befand, vorbeizog. Die dabei erhaltenen Resultate stimmten genau mit den auf die vorige Weise erlangten überein; doch ist die Messung erster Art deshalb vorzuziehen, weil mit dem quadratischen Gitter die Längen der Curvenperioden sich genau feststellen lassen. Ich glaube hier noch anfügen zu müssen, dass die Resultate für lange und kurze Curvenperioden einer und derselben Curve, die durch das langsamere oder schnellere Umdrehen der Phonographenwalze entstehen, immer dieselben sind. Es ist also nicht nöthig, dass die Umdrehungsgeschwindigkeit des rotirenden Cylinders gleich ist derjenigen der Phonographenwalze; dagegen ist es zum besseren und leichteren Erkennen der Curvenperioden erforderlich, die Drehungen mit möglichst grosser Gleichmässigkeit auszuführen und, um unregelmässige Ausschläge des Schreibhebels zu vermeiden, die Phonographenwalze so langsam wie möglich zu drehen. In nachstehenden Tabellen theile ich ausser den von mir nach dieser Methode erhaltenen Resultaten auch diejenigen mit, welche von Jenkin und Ewing und von Schneebeli für die Vocale *o* und *u* erhalten wurden. Um eine genauere Controle des Verfahrens zu ermöglichen, theile ich zunächst für einen Versuch (er bezieht sich auf das in der Tab. I. mit einem Stern bezeichnete erste a) die gemessenen Werthe von y vollständig mit.

$y_0 = 0,0$	$y_8 = 1,9$	$y_{16} = 3,4$
$y_1 = 1,1$	$y_9 = 1,9$	$y_{17} = 3,6$
$y_2 = 1,9$	$y_{10} = 2,0$	$y_{18} = 3,9$
$y_3 = 1,7$	$y_{11} = 2,0$	$y_{19} = 4,0$
$y_4 = 1,8$	$y_{12} = 2,0$	$y_{20} = 4,2$
$y_5 = 1,8$	$y_{13} = 2,4$	$y_{21} = 4,3$
$y_6 = 1,8$	$y_{14} = 2,8$	$y_{22} = 4,4$
$y_7 = 1,8$	$y_{15} = 3,2$	$y_{23} = 2,0$

y_0 ist in allen Fällen $= 0$, da die Lage der x-Axe so gewählt ist, dass sie zwei aufeinanderfolgende Minima berührt.

A. Resultate von Lahr.

J = Intensität der ersten 12 Partialtöne für alle Vocale gesungen auf den Ton f'.

Insensität des Grundtones = 1.

Tabelle 1.

	f'	f''	c'''	f'''	a'''	c''''	(dis'''')	f''''	g''''	a''''	(b'''')	c'''''
Vocale	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6	J_7	J_8	J_9	J_{10}	J_{11}	J_{12}
u	1	**0,284**	0,030	0,011	0,010	—	—	—	—	—	—	—
u	1	**0,268**	0,025	0,067	0,070	0,106	0,005	—				
ü	1	0,114	**0,872**	0,080	0,003	0,019	0,005	0,006	—	—	—	—
ü	1	—	—	0,008	0,008	**0,421**	0,015	0,019				
ü	1	0,618	0,037	0,032	0,083	0,072	—	—				
i	1	0,044	0,009	0,006	0,002	**0,338**	0,049	0,025	0,032	0,030	0,002	0,014
i	1	0,076	0,027	0,032	0,025	—	0,005	**0,192**				
*a**	1	**1,288**	**1,128**	**2,214**	**1,625**	**2,376**	**1,587**	**2,896**	**0,340**	**0,290**	0,048	—
a	1	**0,880**	**0,909**	**1,840**	**1,375**	**1,800**	**2,107**	**0,048**	**0,405**	0,090	—	—
a	1	**0,604**	**0,999**	**1,232**	**1,250**	**1,800**	**2,450**	**1,786**				
a^0	1	**13,200**	0,225	**9,968**	0,558	**7,740**	0,490	**1,382**	0,243	0,170	—	—
a^0	1	**13,222**	0,270	**19,200**	**5,150**	**29,736**	0,147					
o	1	**24,416**	1,404	**22,848**	1,000	1,260	0,196	—	—	—	—	—
o	1	**16,000**	0,882	**27,520**	1,550	0,216	0,049					
ä	1	1,052	**27,220**	**7,328**	**25,650**	**31,716**	**9,075**	**11,840**	**4,293**	1,620	0,121	0,003
ä	1	0,372	**8,163**	2,976	**22,500**	**30,132**	**9,114**	**13,376**				
ö	1	0,760	**3,896**	**2,560**	**1,250**	0,072	0,019	0,241	—	—	—	—
ö	1	0,928	**1,998**	0,432	**2,350**	**0,900**	0,147	0,038	0,064	0,020	0,012	0,005
e	1	**1,014**	0,081	0,112	0,002	—	**0,887**	**0,384**	**0,324**	0,050	0,024	—
e	1	**0,704**	0,027	0,048	0,008	0,006	0,008	**1,145**	**2,107**	0,129	0,040	—

In dieser Tabelle sind alle Intensitäten, obgleich sie bis zur vierten Stelle berechnet waren, auf drei Stellen abgekürzt angegeben, und der besseren Uebersicht wegen sind die dabei sich ergebenden Intensitäten 0 durch — dargestellt. Für die Stellen, an denen sich kein Zeichen befindet, sind auch keine Intensitäten berechnet.

---

1) Zur Vergleichung sei daran erinnert, dass nach Grassmann:

u durch einen Oberton von *x* bis c'''
ü ,, ,, ,, ,, c''' ,, e''''
i ,, ,, ,, ,, e'''' ,, *z*

und *a* durch 7 bis 9 fast gleichstarke Obertöne charakterisirt ist:

B. Resultate von Jenkin und Ewing.

α = Amplituden der sechs ersten Partialtöne für den Vocal *o* gesungen auf verschiedene Tonhöhen.

Tabelle II.

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
G	1,3	0,0	1,5	4,0	0,8	0,4
A	1,5	1,5	1,8	2,9	0,6	0,3
B	3,7	5,8	6,1	4,7	1,1	0,0
H	2,5	1,5	2,8	3,1	0,6	0,5
c	1,6	9,5	6,1	3,3	0,3	0,0
d	4,4	13,4	8,2	1,6	2,2	1,0
e	7,9	16,5	7,4	0,8	1,0	0,3
f	5,5	14,0	4,5	0,4	0,8	0,1
g	6,9	10,3	2,7	0,6	0,2	0,2
a	12,5	19,0	2,5	2,2	0,5	0,2
b	7,5	18,5	1,3	0,8	1,1	0,1
h	7,0	12,6	1,5	1,4	0,6	0,1
c'	11,0	16,0	1,5	1,0	1,0	0,7
d'	11,9	7,6	0,5	1,0	0,3	0,2
e'	10,5	6,9	0,7	0,3	0,2	0,3
f'	12,1	7,1	0,7	0,1	0,5	0,4

Umgerechnete Tabelle II.

J = Intensitäten der ersten sechs Partialtöne, Intensität des Grundtones = 1.

Tabelle II_a.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
G	1	0,00	11,97	154,00	10,0	3,60
A	1	4,00	12,96	59,84	4,00	1,40
B	1	9,80	24,3	25,6	2,25	0,00
H	1	1,44	11,25	24,0	1,25	1,44
c	1	112,00	102,6	53,76	0,00	0,00
d	1	38,80	31,23	2,11	6,25	1,86
e	1	17,00	7,65	0,16	0,4	0,05
f	1	25,92	5,94	0,08	0,50	0,00
g	1	8,64	1,35	0,02	0,02	0,03
a	1	9,20	0,36	0,48	0,04	0,01
b	1	24,00	0,09	0,20	0,60	0,00
h	1	12,80	0,45	0,64	0,18	—
c'	1	8,44	0,18	0,13	0,20	0,14
d'	1	1,76	0,02	0,11	0,02	0,91
e'	1	1,96	0,05	0,01	0,01	0,03
f'	1	1,20	0,03	—	0,04	0,03

α = Amplituden der sechs ersten Partialtöne für den Vocal *u*, gesungen auf verschiedenen Tonhöhen.

Tabelle III.

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
B	1,8	5,0	2,8	0,3	0,5	0,1
c	3,1	7,4	4,1	0,4	0,6	0,3
d	3,3	10,7	1,4	0,4	0,3	0,0
e	3,4	14,8	1,8	0,7	0,6	0,3
f	2,3	13,5	0,5	1,0	0,3	0,5
g	3,8	12,8	0,9	0,4	1,0	1,1
b	25,0	0,8	1,1	0,1	0,1	0,2
h	28,7	2,6	1,2	0,3	0,8	0,0
c'	8,5	0,3	0,0	0,3	0,2	0,2
e'	13,6	0,6	0,2	0,4	0,3	0,1

α = Amplituden der sechs ersten Partialtöne für den Vocal *u*, gesungen von einer anderen Stimme.

Tabelle IV.

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
e	2,7	12,7	1,2	1,4	0,2	0,2
f	2,1	10,8	0,7	1,3	0,6	0,2
g	2,2	13,6	0,6	1,6	0,3	0,1
a	1,3	12,0	1,2	1,2	0,4	0,0
b	2,2	18,9	1,2	3,8	0,2	0,8
d	9,4	0,7	0,0	0,2	0,3	0,2

Umgerechnete Tabelle III.

J = Intensität der ersten sechs Partialtöne.
Intensität des Grundtones = 1.

Tabelle III$_a$.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
B	1	30,89	21,77	0,44	1,93	0,01
c	1	22,8	15,8	0,26	0,93	0,34
d	1	42,04	1,62	0,24	0,22	0,00
e	1	76,0	2,52	0,68	0,78	0,01
f	1	137,7	0,42	0,02	0,42	1,70
g	1	45,4	0,50	0,18	1,73	3,02
b	1	0,0	0,02	0,00	0,00	0,00
h	1	0,3	0,01	0,00	0,02	0,00
c'	1	0,1	0,00	0,02	0,01	0,00
e'	1	0,1	0,00	0,01	0,01	0,00

Umgerechnete Tabelle IV.

J = Intensität der ersten sechs Partialtöne.
Intensität des Grundtones = 1.

Tabelle IV_a.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
e	1	81,6	1,8	4,32	0,44	0,2
f	1	105,6	0,07	9,28	2,00	0,33
g	1	152,8	0,7	0,28	0,5	0,0
a	1	340,8	7,65	13,6	2,5	0,0
b	1	288,8	2,7	56,0	0,2	4,76
d'	1	0,03	0,00	0,00	0,03	0,01

C. Resultate von Schneebeli.

Intensität des Grundtones = 1.

I. Vocal *o*.

Tabelle V.

	J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
e'	1	10,8520	1,0755	0,2304	0,1235	0,0504
g'	1	26,7240	0,7344	0,1520	—	—
c''	1	27,2848	0,3816	3,5168	0,0075	1,4112
c''	1	27,3888	0,5130	3,472	—	—
**c''*	1	20,1382	0,0603	0,3600	—	—
e''	1	29,760	0,1341	2,734	—	—

* Ist von einer anderen Stimme gesungen.

II. Vocal *u*, gesungen auf den Ton *c''*.

Tabelle VI.

J_1	J_2	J_3	J_4	J_5	J_6
1	0,0040	0,0882	0,0016	—	—
1	0,2660	1,0450	0,0064	—	—

Aus diesen Resultaten geht hervor:

1. Der Hauptcharakter des *u* ist gegeben durch die Verstärkung eines einzigen Obertones. Dieser Oberton, in der weit überwiegenden Mehrzahl der vorliegenden Fälle der erste, tritt am meisten hervor in der ungestrichenen Octave, also in der Tonlage, in welcher Männer gewöhnlich zu sprechen pflegen, und verschwindet fast ganz, wenn *u* oberhalb einer ge-

wissen Tonhöhe, die jedoch, wie aus den Tabellen III[a] und IV[a] zu ersehen, nicht für alle Stimmen dieselbe ist, gesungen wird. Vergleicht man die Tonhöhe, bei welcher dieser Wechsel in der Verstärkung des Obertones eintritt, mit der Höhe, bei welcher wir einen Wechsel im Klang unserer Stimme bemerken, so findet man, dass dieselben genau zusammenfallen. Der Klang unserer Stimme ist oberhalb dieser kritischen Höhe viel zarter und weicher, aber auch weniger kräftig, als unterhalb derselben, und können wir deshalb diese Resultate als Beweis für die v. Helmholtz'sche Angabe betrachten, wonach rauhe, schmetternde Töne hauptsächlich durch stark hervortretende Obertöne verursacht werden, während zarte, weiche Töne sich dadurch auszeichnen, dass bei ihnen die Obertöne nur sehr schwach auftreten.

Während wir nach der Höhe den Oberton fast ganz schwinden sehen, finden wir in tiefen Tonlagen ausser dem ersten auch noch den zweiten Oberton verstärkt. Dieses Resultat stimmt insofern sehr gut mit der Grassmann'schen Theorie überein, als beim Singen in tiefen Tonlagen dieser Vocal erfahrungsgemäss immer etwas zum *o*-Charakter hinneigt.

2. Beim *ü* finden wir (s. Tabelle I) den charakteristischen Oberton mehr verstärkt als bei *u*, wenn beide Vocale von derselben Stimme in derselben Höhe gesungen werden.

Die für diesen Vocal erhaltenen Resultate beweisen die Grassmann'schen Angaben deswegen sehr gut, weil es nicht in allen Fällen derselbe Oberton ist, der als charakteristischer hervortritt, sondern weil in allen drei angeführten Resultaten jedesmal ein anderer verstärkt auftritt. Dieselbe Beobachtung machen wir übereinstimmend mit Grassmann 3. bei den Resultaten für den Vocal *i*. Ausserdem bemerken wir bei diesem Vocal, dass bei ihm besonders die hohen Obertöne auftreten, während dieselben bei *u* gar nicht vorhanden sind.

4. Besonders geeignet, die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie nachzuweisen, sind die zahlreich für den Vocal *o* vorliegenden Resultate. Vergleichen wir zunächst die in Tabelle II[a] verzeichneten mit derselben, so finden wir z. B., wenn *o* auf die Töne *B* oder *e* gesungen wurde, übereinstimmend mit der Grassmann'schen Theorie drei, resp. zwei Obertöne ver-

stärkt auftreten, während bei *u*, wenn es auf dieselben Töne gesungen wurde, nur zwei, resp. ein Oberton verstärkt erscheint. Der Hauptunterschied dieser beiden Vocale besteht also wirklich, wie zu erwarten war, in der verschiedenen Anzahl der verstärkten Obertöne. Ich hebe gerade diese beiden Beispiele besonders hervor (dieselbe Beobachtung machen wir auch bei allen anderen Resultaten) weil sie mir am geeignetsten erscheinen, die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie gegenüber den beiden anderen Theorieen nachzuweisen.

Wäre z. B. die v. Helmholtz'sche Lehre richtig, so müsste, weil *B* Grundton zu *b'*, dem nach v. Helmholtz charakteristischen Ton des *o* ist, vorzüglich nur dieser Oberton verstärkt auftreten. Dies ist jedoch, wie wir sehen, keineswegs der Fall; vielmehr tritt der dritte Partialton *f'* in derselben Stärke auf.

Ebenso müsste in dem zweiten angeführten Beispiel der dritte Partialton *h'*, der nur um einen halben Ton von *b'* entfernt liegt und nach den Auerbach'schen sogenannten reducirten charakteristischen Tonhöhen charakteristischer Ton für *o* ist, am meisten verstärkt sein. Dies ist jedoch wieder nicht der Fall, denn nun tritt er sogar gegen den zweiten Partialton *e'* zurück. Wäre dagegen die Lehre von der relativen Tonhöhe des charakteristischen Tones richtig, so müsste es in beiden Fällen entweder der zweite oder vierte Partialton sein, der am meisten verstärkt auftritt; ausserdem müsste nach den Ausführungen Graham Bell's das Verhältniss der Intensität des Obertones zum Grundton immer dasselbe sein, was jedoch beides nicht der Fall. Im Gegentheil ersehen wir aus allen vorliegenden Resultaten, dass das Intensitätsverhältniss, sowie die Lage der verstärkten Obertöne zum Grundton nicht nur bei verschiedenen, sondern bei derselben Stimme verschieden ist, worin wir ebenfalls eine Bestätigung der Grassmann'schen Theorie erblicken dürfen. Ausserdem muss ich noch darauf aufmerksam machen, dass auch bei diesem Vocal in tiefen Tonlagen mehr Obertöne verstärkt auftreten, und dass dieselben nach der Höhe, ebenso wie bei *u*, mehr und mehr verschwinden. Dafür finden wir ebenfalls die Erklärung durch die Grassmann'sche Theorie, da, wie schon früher bemerkt, der Vocal

o in tiefen Tonlagen mehr nach a^o, in hohen aber mehr nach *u* hinneigt. In dem Umstande aber, dass die Obertöne in hohen Lagen mehr und mehr schwinden, können wir eine Bestätigung der von v. Helmholtz mitgetheilten Beobachtung erblicken, wonach bei Singstimmen die Vocale in den hohen Tonlagen nur schwer voneinander unterschieden werden können.

5. Während *o* in Tabelle I durch die Verstärkung zweier Obertöne charakterisirt erscheint, tritt bei a^o in derselben Tonhöhe noch ein dritter und vierter Oberton hinzu, sodass wir auch in diesen Resultaten Bestätigung der Grassmann'schen Theorie finden.

6. Wenn der Charakter der Vocale *u*, $o - a^o$ schon allein durch die verschiedene Anzahl der verstärkten Obertöne unterschieden werden konnte, so unterscheidet sich *ü* von diesen Vocalen ausserdem noch ganz besonders durch die Lage der verstärkten Obertöne in Bezug auf den Grundton. Während bei den erstgenannten Vocalen der erste Oberton immer zu den verstärkten gehörte, finden wir denselben, den übrigen gegenüber, jetzt fast ganz zurücktreten, dagegen die Obertöne bis zum achten und neunten hinauf besonders verstärkt, wodurch gerade der Charakter dieses Vocals bestimmt sein dürfte.

7. Einen schlagenden Beweis für die Richtigkeit der Grassmann'schen Theorie liefern die Resultate, die ich für den Vocal *ö* erhalten. Grassmann bezeichnet, wie wir oben gesehen, *ö* als in der Mitte liegend zwischen *ü* und *a*, d. h. die Obertöne des *ö* liegen halb so weit von dem charakteristischen Obertone des *ü*, also von c''', als von den Obertönen von *a*. In der That finden wir nun, nicht wie bei *o* den ersten, sondern erst den zweiten Oberton e''' (den nach Grassmann untersten charakteristischen Ton für *ü*) verstärkt. Ausserdem treten die Obertöne bei diesem Vocal sehr viel schwächer auf als bei *o*; nach unseren vorhergehenden Betrachtungen das Zeichen dafür, dass dieser Vocal bei der Aussprache viel weicher klingt als *o*, was ich wirklich bei meinen Versuchen glaube beobachtet zu haben.

8. Uebereinstimmend mit dem Vocal *ö* treten auch bei *e* die Obertöne nur schwach auf, dagegen unterscheiden sich beide dadurch, dass bei *ö* die hohen Obertöne fast gar nicht in Be-

tracht kommen, während dieselben, ähnlich wie bei *ä*, für diesen Vocal charakteristisch erscheinen. *ä* und *e* unterscheiden sich hauptsächlich durch die Intensität ihrer Obertöne, sodass man diese beiden Vocale auch als hartes und weiches *e* bezeichnen könnte.

9. Treten bei den seither genannten Vocalen die Obertöne in Bezug auf Anzahl, Lage und Intensität in der mannigfaltigsten Weise auf, so finden wir, durchaus übereinstimmend mit den Grassmann'schen Angaben, bei dem Vocal *a* die acht ersten Partialtöne in fast gleicher Stärke vor. Doch ist dies, meiner Meinung nach, zur Beurtheilung der Grassmann'schen Theorie gar nicht nöthig. Im Gegentheil ist zu erwarten, dass, da dieser Vocal am meisten dem Dialecte unterworfen ist, bei ihm die Resultate am meisten differiren werden.

Fassen wir nun die Ergebnisse dieser Untersuchungen kurz zusammen, so ist es klar, dass es nicht ein Ton von absoluter, auch nicht von relativer Höhe ist, der den Charakter eines Vocals bestimmt, sondern dass die Vocale charakterisirt sind:

1. Durch die Anzahl,
2. durch die Intensität und
3. durch die Lage der verstärkten Obertöne in Bezug auf den Grundton.

Da aber, wie aus den Tabellen hervorgeht, das Verhältniss dieser drei charakteristischen Vocaleigenschaften zu einander nicht nur bei den verschiedenen, sondern bei demselben Vocal sehr verschieden ist, so lässt sich eine bestimmte Definition für die einzelnen Vocale auch nicht geben, sondern man muss mit Grassmann sagen: „Die Vocale können ebenso wie die Farben nur durch Vertheilung auf einer ganzen Fläche vollständig dargestellt werden.“[1])

1) „Nach Graham Bell ist ein Vocal ein musikalischer Complex von Theiltönen, deren Schwingungszahlen Vielfache des Grundtones der Stimme sind; die vorherrschenden Theiltöne sind immer jene, deren Tonhöhe am nächsten liegt der Resonanzhöhe der Hohlräume bei der betreffenden Mundstellung.“

Diese Ansicht Bell's kommt der Grassmann'schen Theorie sehr nahe, wenn man beachtet, dass, abgesehen von der Tonhöhe des Grund-

Zum Schlusse glaube ich noch auf einige Einwände Auerbach's, die derselbe in seiner oben erwähnten Schrift gegen die Grassmann'sche Vocaltheorie erhebt, eingehen zu müssen. Er sagt p. 511 flg.:

„Ich habe bisher von der Tonhöhe des Grundtones des Vocalklanges und ihrem Einfluss auf die Partialtöne gänzlich abgesehen, weil ich hierauf ausführlicher eingehen muss. In Bezug hierauf zerfallen nach Grassmann sämmtliche Vocale in zwei, durch eine fast unübersteigliche Kluft getrennte Klassen. Bei den Vocalen der Reihe *u—ü—i* ist der charakteristische Oberton, d. h. nach Grassmann der einzig vorhandene, durch seine absolute Höhe bestimmt und unabhängig von der Tonhöhe des Grundtones. Dagegen beim *o—ö—e* und in besonderem Grade beim *a* ist die Lage der Obertöne (hier giebt es ja nach Grassmann auch mehrere) abhängig von der Tonhöhe des Grundtones, auf welchen man den Vocal angibt. Einen derartigen diametralen Gegensatz in zwei Wirkungsgebieten derselben Organe, kann ich mich nicht entschliessen anzuerkennen."

Diesem Ausspruch Auerbach's würde ich mich vollständig anschliessen, wenn der Widerspruch, den er in die Grassmann'sche Theorie zu legen sucht, wirklich in derselben enthalten wäre. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Wenn Grassmann, wie wir oben gesehen, sagt, die Vocale der Reihe *u—ü—i* sind charakterisirt durch das Mitklingen eines Obertones, und dieser Oberton kann für den Vocal *u* z. B. innerhalb dreier Octaven ein jeder Ton sein, so ist damit doch gewiss nicht gesagt, dass der Vocal *u* überhaupt nur einen charakteristischen Ton besitzt. Auf der anderen Seite aber versteht es sich nach dem Begriff der Obertöne von selbst, dass der jeweilige charakteristische Ton nicht unabhängig von der Tonhöhe des Grundtones sein kann; denn singe ich z. B. *u* auf den Ton *c*, so kann *c''* charakteristischer Ton für *u* sein; er kann es auch noch sein, wenn ich *u* auf *c'* singe. Singe

tones, das Intensitätsverhältniss der charakteristischen Theiltöne und somit ihre Anzahl und Lage, fast nur von der betreffenden Mundstellung, die eine unendlich verschiedene sein kann, abhängt. (The Amer. Journ. of Othologie. 1. p. 180.)

ich dagegen *u* auf die Töne c', g' etc., so kann c'' nicht mehr charakteristischer Ton sein, weil er dann nicht mehr Oberton sein kann. Es ist daher eine irrige Auffassung der Grassmann'schen Theorie, wenn Auerbach sagt, *u* besitzt nur einen charakteristischen Ton von absoluter Höhe. Ganz in derselben Weise, wie der charakteristische Ton des *u—ü—i*, sind auch die Obertöne des *o—ö—e* von der Tonhöhe des Grundtones abhängig. Ausserdem hängen dieselben auch noch ab von der Lage des charakteristischen Tones von *u—ü—i*; denn ändert sich der charakteristische Ton des *u—ü—i*, so müssen sich, da Grassmann, wie oben gezeigt, *o—ö—e* als in der Mitte zwischen *u* und *a* etc. liegend definirt, mit demselben auch die charakteristischen Töne dieser Vocale ändern. Einen Widerspruch kann ich also nicht entdecken. Da die übrigen Einwendungen auf demselben Irrthum beruhen, so glaube ich mich auf diese Bemerkungen beschränken zu dürfen.

VI. *Ueber das Verhältniss der Weber'schen Theorie der Electrodynamik zu dem von Hertz aufgestellten Princip der Einheit der electrischen Kräfte; von Eduard Aulinger.*

(Aus den Sitzungsber. vom 26. April 1885 der kais. Acad. der Wiss. II. Abth. Aprilheft; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In seiner Abhandlung: „Ueber die Beziehungen zwischen den Maxwell'schen electrodynamischen Grundgleichungen und den Grundgleichungen der gegnerischen Electrodynamik“[1]) hat Hr. Hertz einen Grundsatz aufgestellt, welcher sich als äusserst fruchtbar erwies, indem er ihm gestattete, eine Gruppe von bisher gänzlich unbekannten Erscheinungen, wenn auch nicht mit voller Sicherheit vorauszusagen, so doch als wahrscheinlich zu erkennen. Er bezeichnet diesen Grundsatz als das Princip der Einheit der electrischen Kräfte, dem er natürlich ein Princip der Einheit der magnetischen

1) Hertz, Wied. Ann. **23.** p. 84. 1884.

Kräfte an die Seite stellt. Er spricht diesen Grundsatz zunächst in folgenden Worten aus: „Die von Strömen ausgeübten magnetischen Kräfte sind in allen ihren Wirkungen gleichwerthig mit gleich grossen und gleichgerichteten Kräften, die von Magnetpolen ausfliessen.“ In Bezug auf die Inductionserscheinungen kommt hierzu noch der Satz: „Diejenigen electrischen Kräfte, welche aus Inductionswirkungen entspringen, sind nach jeder Richtung gleichbedeutend mit gleichen und gleichgerichteten Kräften electrostatischer Quelle.“

Ich habe mir in der gegenwärtigen Abhandlung die Aufgabe gestellt, die Beziehungen des Hertz'schen Princips zur Weber'schen Theorie der Electrodynamik zu untersuchen. Bevor ich jedoch an diese Aufgabe gehe, muss ich einer Unklarheit in der Hertz'schen Fassung seines Princips erwähnen, auf welche mich Hr. Prof. Boltzmann im Gespräche aufmerksam machte. Der erste oben citirte auf die electromagnetischen Wirkungen Bezug habende Theil des Princips dürfte wohl kaum ganz strenge sein; denn wird die Identität von allen Kräften behauptet, so ist er nicht richtig, da bei den Kräften, welche von electrischen Strömen ausgehen, zu den magnetischen Wirkungen auch noch die der electrostatischen Ladung der Leitungsdrähte hinzukommen, welche bei den von Magneten selbst ausgehenden Kräften fehlen. Es kann also die Identität bloss von den magnetischen Kräften behauptet werden. Diese können aber nicht als solche definirt werden, welche auf Magnetpole allein wirken, sondern vielmehr als solche, welche entweder auf Magnetpole oder auf geschlossene electrische Ströme von constanter Geschwindigkeit wirken. Etwas Aehnliches gilt natürlich von dem auf die Inductionswirkungen Bezug habenden Theil des Hertz'schen Princips.

Ich will es hier ganz unentschieden lassen, ob die Hertz'sche Fassung seines Principes durch passende Ergänzungen vollkommen einwurfsfrei gemacht werden könnte, glaube aber, dass es die grosse Wichtigkeit dieses Principes entschuldigen wird, wenn ich hier eine veränderte Form desselben anführe, welche mir ebenfalls von Hrn. Professor

Boltzmann gesprächsweise mitgetheilt wurde, und welche, wie es scheint, sehr klar und frei von jedem circulus vitiosus ist. Ob hiermit der Grundgedanke, von welchem Hr. Hertz ausging, getroffen ist oder nicht, muss natürlich ebenfalls unentschieden bleiben, und mein Zweck ist jedenfalls erreicht, wenn die nachfolgenden Ausführungen zur Klarstellung dieser von Hrn. Hertz in die Electrodynamik ganz neu eingeführten Betrachtungsweise ein Weniges beitragen.

Die in Rede stehende Fassung des Hertz'schen Principes lautet folgendermassen: „Wenn in einem endlichen oder unendlichen Raume (electromagnetischem Felde) an jedem Punkte Grösse und Richtung der electrostatischen Kraft (d. h. der Kraft, welche auf eine im betreffenden Punkte ruhend gedachte Electricitätsmenge Eins[1]) wirkt) und Grösse und Richtung der magnetischen Kraft (d. h. der Kraft, welche auf einen daselbst als ruhend und unveränderlich gedachten Nordpol Eins wirkt) gegeben sind, so sind damit sämmtliche magnetischen und electrischen Kräfte, welche im ganzen Felde auf bewegte und veränderliche Electricitäten und Magnetismen wirken, vollständig und eindeutig bestimmt, gleichgültig, welchen Ursprunges die magnetischen und electrischen Kräfte sind."

Adoptiren wir von vornherein die Ampère'sche Anschauung über das Wesen des Magnetismus, sodass der Magnetismus blos als die Wirkung molecularer electrischer Ströme aufgefasst wird, so sind die magnetischen Kräfte bestimmt, sobald die Kräfte gegeben sind, welche auf geschlossene electrische Ströme von constanter Intensität wirken. Wir können also unser Princip auch in folgender Weise aussprechen: „Die in einem electrischen Felde wirksamen electrischen Kräfte sind vollständig und eindeutig bestimmt, sobald wir in jedem Punkte des Feldes die Kräfte kennen, welche auf eine daselbst ruhende und auf eine mit constanter Geschwindigkeit bewegte Electricitätsmenge wirken." Es

1) Dieselbe, sowie der später erwähnte Nordpol Eins dürfen natürlich die Vertheilung der Electrisirung und Magnetisirung im Felde nicht stören.

mögen diese electrischen Kräfte was immer für einen Ursprung haben, sobald sie in diesen beiden Fällen dieselbe Wirkung ausüben, üben sie in allen anderen Fällen, namentlich auch auf Electricitätsmengen, welche sich mit veränderlicher Geschwindigkeit bewegen, dieselbe Wirkung aus.[1])

Wir sehen sofort, wie aus diesem Principe alle Schlüsse des Hrn. Hertz mit voller Klarheit folgen. Wir haben einen Raum A, in welchem sich eine magnetische Doppelschicht befindet, wobei der unendlich kleine Raum zwischen den beiden Belegungen als vom Raume A ausgeschlossen betrachtet wird. Aus den blossen Gesetzen der Wechselwirkung zwischen Magnetpolen und electrischen Strömen folgt, dass ein in diesem Raume befindlicher electrischer Strom auf die Doppelschicht gewisse Kräfte ausüben würde, und daher aus dem Principe der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung, dass auch umgekehrt die Doppelschicht auf jeden im Raume A befindlichen electrischen Strom ebenfalls gewisse Kräfte ausübt. Nun denken wir uns einen zweiten Raum B, in welchem ein electrischer Strom von passender Intensität fliesst, dessen Bahn congruent der Begrenzung der Doppelschicht ist. Um die Verhältnisse in beiden Räumen absolut gleich zu machen, denken wir uns entweder die Peripherie der Doppelschicht isolirend und genau mit derselben statischen Electricität geladen, die den Strom im Raume B treibt, oder wir denken uns den Strom in bekannter Weise durch ein unendlich feines Stromnetz ersetzt, welches schon durch eine verschwindend kleine electrostatische Ladung getrieben werden kann. Die beiden Räume A und B sind dann so beschaffen, dass die electrostatischen und magnetischen Kräfte in ihnen vollkommen gleich sind; da wir nun sahen, dass im Raume A auf alle electrischen Ströme Kräfte wirken müssen, so folgt aus unserem Principe, dass dies auch im Raume B der Fall

1) Noch einfacher verhält sich in dieser Beziehung das Gravitationsgesetz. Da ist die Natur eines Raumes bereits vollständig bestimmt, wenn man in jedem Punkte die auf eine ruhende Masse Eins einwirkende Kraft nach Grösse und Richtung kennt. Dadurch ist bereits die Kraft bestimmt, welche auf eine mit constanter Geschwindigkeit bewegte Masse wirkt, was für electrische Kräfte nicht gilt.

sein muss; d. h., dass der im Raume *B* befindliche electrische Strom auf alle anderen daselbst befindlichen Ströme Kräfte ausüben muss; mit anderen Worten: Aus dem Gesetze der Wechselwirkung von Strömen und Magneten folgt mittelst unseres Principes die Wechselwirkung von Strömen untereinander. Natürlich habe ich hier längst Bekanntes gesagt und lege nur Werth auf die vollkommen scharfe Fassung der Prämissen.

Mit nicht geringerer Schärfe lässt sich aus unserem Principe die Schlussfolgerung Hertz' über die Wechselwirkung erlöschender Ringmagnete ableiten. In einem Raume *A* befinde sich eine electrische Doppelschicht. Aus den blossen Gesetzen der Induction folgt, dass, wenn etwa in diesem Raume noch ausserdem ein erlöschender Ringmagnet vorhanden wäre, er auf die Doppelschicht gewisse Kräfte ausüben würde, und aus dem Principe der Gleichheit der Wirkung und Gegenwirkung folgt ferner, dass auch die electrische Doppelschicht auf den Ringmagnet gleiche und entgegengesetzt gerichtete Kräfte ausüben müsse. In einem zweiten Raume *B* befinde sich ein erlöschender, unendlich dünner Ringmagnet von passender Erlöschungsgeschwindigkeit, dessen Mittellinie congruent mit der Begrenzung der im Raume *A* befindlichen electrischen Doppelschicht ist. Aus den allgemein anerkannten Gesetzen der Electrodynamik und der Induction folgt, dass in beiden Räumen die electrostatischen Kräfte genau gleich, die magnetischen aber gleich Null sind. Daher folgt aus unserem Principe, dass überhaupt alle electrischen und magnetischen Kräfte in beiden Räumen gleich sein müssen. Nun sahen wir aber, dass im Raume *A* auf erlöschende Ringmagnete Kräfte wirken; aus unserem Principe folgt daher mit Nothwendigkeit, dass dies auch im Raume *B* der Fall sein muss; d. h., dass erlöschende Ringmagnete auf andere erlöschende Ringmagnete Kräfte ausüben müssen.

Man sieht, dass sich aus dem hier aufgestellten Principe die Schlussfolgerungen Hertz' mit voller Nothwendigkeit ergeben müssen. Freilich klingt das Princip in dieser Fassung keineswegs so selbstverständlich, wie in der Hertz'-

schen Fassung. Da die electrischen Kräfte nicht wie das Newton'sche Gravitationsgesetz blos von der relativen Lage der Theilchen, sondern auch von deren Geschwindigkeit, also den Differentialquotienten ihrer Coordinaten nach der Zeit abhängen, so erscheint es als nicht ganz selbstverständlich, dass die Kräfte durch die Coordinaten sämmtlicher Theilchen und deren erste Differentialquotienten vollständig bestimmt sein müssen, dass nicht auch zum Beispiele noch die zweiten Differentialquotienten der Coordinaten nach der Zeit von Einfluss auf die Kräfte sind. Weit mehr von vornherein evident klingt das Hertz'sche Princip von der Einheit der electrischen Kräfte, allein es erscheint zweifelhaft, ob demselben eine allgemeinere Fassung gegeben werden könne, in welcher es evidenter ist, als unser aufgestelltes Princip, und doch mit derselben Strenge zu den Hertz'schen Folgerungen führt.

In der bisherigen Fassung scheint mir Hr. Hertz unsere Annahme doch auch implicit zu machen; denn er behauptet auf p. 87: „Rühren insbesondere die electrischen Kräfte, welche auf den Ringmagnet wirken, gar nicht von electrischen Massen, sondern von einem zweiten erlöschenden Ringmagnet her, so ist ihre Vertheilung dieselbe, als rührten sie von einer electrischen Doppelschicht her; nach unserer Annahme von der Einheit der electrischen Kraft findet daher auch zwischen den beiden erlöschenden Ringmagneten Wechselwirkung statt, etc.“ Nun lehrt aber die Erfahrung blos, dass erlöschende Ringmagnete und electrische Doppelschichten auf ruhende und mit constanter Geschwindigkeit bewegte electrische Massen dieselben Kräfte ausüben; dass sie auch auf rasch veränderliche Ströme, also insbesondere auf andere erlöschende Ringmagnete nach allen Richtungen dieselben Kräfte ausüben müssen, kann, wie mir scheint, nur erschlossen werden, wenn man annimmt, dass die zweiten Differentialquotienten der Coordinaten der electrischen Theilchen auf die zwischen ihnen wirkenden Kräfte ohne Einfluss sind. Der blossen Einheit der electrischen Kräfte würde es meines Erachtens nicht widersprechen, wenn eine electrische Doppelschicht zwar auf ruhende und mit constanter

Geschwindigkeit bewegte electrische Massen ebenso wie ein mit constanter Geschwindigkeit erlöschender Ringmagnet auf mit veränderlicher Geschwindigkeit bewegte electrische Massen, also speciell auf andere erlöschende Ringmagnete anders wirken würde, wie es in der That Weber's Theorie ergibt.

Ein Gleiches gilt natürlich von dem, was Hr. Hertz auf p. 94 nach Formel (3) sagt; denn um das Potential zweier erlöschender Ringmagnete auf einander aus den Hertz'schen Kräften 3) abzuleiten, muss man wieder aus der Thatsache, dass electrische Doppelschichten auf ruhende und mit constanter Geschwindigkeit bewegte electrische Massen dieselben Kräfte ausüben, wie mit constanter Geschwindigkeit erlöschende Ringmagnete, den Schluss ziehen, dass sie auf veränderliche Ströme dieselben Kräfte ausüben. Das insbesondere aus der Einheit der electrischen Kräfte allein die Hertz'schen Folgerungen noch nicht abgeleitet werden könnten, scheint besonders dadurch erwiesen zu sein, dass das Weber'sche Gesetz nicht zu denselben führt, während es doch kein Gesetz geben kann, welches die volle Einheit der electrischen und magnetischen Kräfte so sehr wahrt, wie das Weber'sche Gesetz, was Hr. Hertz selbst bemerkt. Das Weber'sche Gesetz steht also auch mit jedem Principe in Widerspruch, aus welchem sich folgerichtig die Schlüsse Hertz' ergeben, und in der That steht es mit dem hier ausgesprochenen Principe in Widerspruch, da ja nach Weber die electrischen Kräfte auch von den zweiten Differentialquotienten der Coordinaten der electrischen Massen nach der Zeit abhängen. Dagegen muss das Maxwell'sche Gesetz zu allen Folgerungen Hertz' führen, da es den Gesammtzustand des Feldes und daher auch alle darin auftretenden Kräfte als nur abhängig von den Positionen und Geschwindigkeiten der daselbst befindlichen electrischen Massen annimmt. Hr. Hertz sagt: „Die Behauptung, dass diese Kräfte specielle Fälle einer allgemeineren Kraftäusserung sind, würde Sinn und Bedeutung verlieren, wollte man zulassen, dass sich dieselben anders als durch Grösse und Richtung, dass sie sich auch noch durch Wesen und Wir-

kungsweise voneinander unterscheiden könnten.“ Es scheint hiernach fast, als ob er glauben würde, dass auch das Weber’sche Gesetz, das sicher keinen Unterschied der electrischen Kräfte nach Wesen und Wirkungsweise kennt, mit seinem Principe der Einheit der electrischen Wirkung im Einklange stünde. Es müsste dann auch die Weber’sche Theorie die von Hertz erschlossenen Kräfte zwischen erlöschenden Ringmagneten liefern, und daher erschien es mir wichtig, zu prüfen, erstens in welchem Verhältnisse die Weber’sche Theorie zu dem hier aufgestellten Principe steht, und zweitens, was aus ihr über die Wechselwirkung zweier erlöschender Ringmagnete folgt.

Was den ersten Punkt betrifft, so genügt es vollkommen, in einem möglichst einfachen speciellen Beispiele nachzu-

Fig. 1.

weisen, dass die Weber’sche Theorie in der That diesem Principe widerspricht.

Es sei (Fig. 1) B ein Punkt der Oberfläche einer Kugel mit dem Radius R; x, y, z dessen Coordinaten, deren Ur-

sprung im Kugelmittelpunkte liegt; $d\sigma$ sei ein Oberflächenelement der Kugel und e' die Menge der positiven Electricität auf der Flächeneinheit; im Inneren der Kugel befinde sich ein Kreis vom Radius ϱ; man kann dann das Coordinatensystem immer so wählen, dass der Kreismittelpunkt in die XY-Ebene und die Kreisebene parallel zur XZ-Ebene zu liegen kommt; es seien ferner ξ, η, ζ die Coordinaten eines Punktes A der Peripherie des Kreises, ds ein Längenelement derselben und e die Menge der positiven Electricität auf der Längeneinheit. Es sind dann die nach dem Weber'schen Gesetze zwischen den Elementen im Abstande r wirkenden Kraftcomponenten:

$$(1) \quad \begin{cases} p_x = ee'.ds.d\sigma \dfrac{x-\xi}{r^3}\left[1+\dfrac{a^2}{16}\left\{2r\dfrac{d^2r}{dt^2}-\left(\dfrac{dr}{dt}\right)^2\right\}\right], \\ p_y = ee'.ds.d\sigma \dfrac{y-\eta}{r^3}\left[1+\dfrac{a^2}{16}\left\{2r\dfrac{d^2r}{dt^2}-\left(\dfrac{dr}{dt}\right)^2\right\}\right], \\ p_z = ee'.ds.d\sigma \dfrac{z-\zeta}{r^3}\left[1+\dfrac{a^2}{16}\left\{2r\dfrac{d^2r}{dt^2}-\left(\dfrac{dr}{dt}\right)^2\right\}\right]. \end{cases}$$

Nennen wir den Winkel, den der Radius $\varrho = OA$ mit einer etwa der Z-Richtung parallelen Anfangslage einschliesst, α, die Coordinaten des Kreismittelpunktes m und n, so ist:

$$\xi = m + \varrho \sin\alpha; \quad \eta = n; \quad \zeta = \varrho \cos\alpha.$$

Behufs der auszuführenden Integration über die Kugel wollen wir die Coordinaten des Punktes B durch andere ausdrücken, wobei die neue Axe X' die Mittelpunkte der Kugel und des Kreises verbindet. Es sei dann Winkel C die Poldistanz und Winkel D die Länge von der Z-Axe an gezählt, X' die Polaraxe der Kugel; dann erhalten wir:

$$x' = R\cos C; \quad y' = R\sin C\sin D; \quad z = R\sin C\cos D$$

oder:
$$x = R\frac{m}{l}\cos C - R\frac{n}{l}\sin C\sin D,$$

$$y = R\frac{n}{l}\cos C + R\frac{m}{l}\sin C\sin D,$$

$$z = R\sin C\cos D,$$

wobei $l = \sqrt{m^2 + n^2}$ ist.

Führen wir diese Werthe in:

$$r^2 = (x-\xi)^2 + (y-\eta)^2 + (z-\zeta)^2$$

ein, so bekommen wir, da:

$$x^2 + y^2 + z^2 = R^2$$

und: $$\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 = m^2 + n^2 + \varrho^2 + 2m\varrho \sin\alpha$$

ist, für r^2 folgenden Werth:

$$(2)\quad \left\{ \begin{aligned} r^2 = R^2 - 2R\Big\{ & l\cos C + \frac{m\varrho}{l}\sin\alpha\cos C - \frac{n\varrho}{l}\sin\alpha\sin C\sin D \\ & + \varrho\cos\alpha\sin C\cos D\Big\} + (l^2 + \varrho^2 + 2m\varrho\sin\alpha), \end{aligned} \right.$$

woraus folgt:

$$\frac{1}{r^3} = \frac{1}{R^3}\Big[1 - \frac{2}{R}\Big\{l\cos C + \frac{m\varrho}{l}\sin\alpha\cos C - \frac{n\varrho}{l}\sin\alpha\sin C\sin D$$
$$+ \varrho\cos\alpha\sin C\cos D\Big\} + \frac{l^2 + \varrho^2 + 2m\varrho\sin\alpha}{R^2}\Big]^{-3/2}.$$

Diesen Ausdruck entwickeln wir nach dem binomischen Satze in eine Reihe, wobei wir in der Summe Glieder höherer Ordnung als der zweiten der Grössen m, n, l und ϱ gegenüber solchen von R vernachlässigen; wir erhalten somit:

$$(3)\quad \left\{ \begin{aligned} \frac{1}{r^3} = \frac{1}{R^3}\Big[1 + \frac{3}{R}\Big\{ & l\cos C + \frac{m\varrho}{l}\sin\alpha\cos C - \frac{n\varrho}{l}\sin\alpha\sin C\sin D \\ & + \varrho\cos\alpha\sin C\cos D\Big\} - \frac{3}{2R^2}(l^2 + \varrho^2 + 2m\varrho\sin\alpha) \\ + \frac{15}{2R^2}\Big\{ & l^2\cos^2 C + \frac{m^2\varrho^2}{l^2}\sin^2\alpha\cos^2 C + \frac{n^2\varrho^2}{l^2}\sin^2\alpha\sin^2 C\sin^2 D \\ & + \varrho^2\cos^2\alpha\sin^2 C\cos^2 D + 2m\varrho\sin\alpha\cos^2 C \\ & - 2n\varrho\sin\alpha\cos C\sin C\sin D + 2l\varrho\cos\alpha\cos C\sin C\cos D \\ & - \frac{2mn\varrho^2}{l^2}\sin^2\alpha\cos C\sin C\sin D + \frac{2m\varrho^2}{l}\cos\alpha\sin\alpha\cos C\sin C\cos D \\ & - \frac{2n\varrho^2}{l}\cos\alpha\sin\alpha\sin^2 C\cos D\sin D\Big\}\Big]. \end{aligned} \right.$$

Der Einfachheit halber nehmen wir nun an, es sei die Kugel statisch etwa positiv geladen, es sei also α die einzige Veränderliche nach der Zeit, sobald Electricität im Kreise fliesst. Dann haben wir unter Berücksichtigung von (2):

$$(4)\left\{\begin{aligned}2r\frac{d^2r}{dt^2}-\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = 2\varrho\Big\{-\frac{Rm}{l}\cos\alpha\cos C+\frac{Rn}{l}\cos\alpha\sin C\sin D\\ +R\sin\alpha\sin C\cos D+m\cos\alpha\Big\}\frac{d^2\alpha}{dt^2}+M\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)^2,\end{aligned}\right.$$

wobei auf den Coëfficienten von $(d\alpha/dt)^2$ bei Annahme eines positiven und eines negativen Stromes im Kreise keine weitere Rücksicht zu nehmen ist; überhaupt sind für uns nur Glieder mit $d^2\alpha/dt^2$ von Belang.

Es wären hierauf die Ausdrücke (3) und (4) und die vorher gefundenen Werthe der Coordinaten in (1) zu substituiren, und nachdem $d\sigma = R^2 \sin C dC dD$ gesetzt wurde, in Bezug auf D von 0 bis 2π und in Bezug auf C von 0 bis π zu integriren. Die diesbezügliche Rechnung ist etwas weitläufig, sodass ich mich begnügen muss, die ermittelten Resultate mitzutheilen. Ich habe als Componenten der Wirkung der ganzen Kugel auf das Längenelement des Kreises $ds = \varrho d\alpha$ folgende Werthe gefunden:

$$P_x = -\frac{ee' R\varrho^2 a^2\pi}{6}\cos\alpha d\alpha\cdot\frac{d^2\alpha}{dt^2}; \qquad P_y = 0;$$

$$P_z = \frac{ee' R\varrho^2 a^2\pi}{6}\sin\alpha d\alpha\frac{d^2\alpha}{dt^2}.$$

Man sieht sofort, dass eine Integration über den Kreis in Bezug auf α von 0 bis 2π keinerlei Translationswerthe ergibt. Dagegen erhalten wir ein Drehmoment für die Y-Richtung, und zwar, wenn wir nun auch negative Electricität $-e$ mit $-d^2\alpha/dt^2$ im Kreise fliessen lassen:

$$D_y = -\tfrac{2}{3} ee' R\varrho^3 a^2\pi^2\frac{d^2\alpha}{dt^2}.$$

Wie nun auch immer die Lage des Kreisstromes innerhalb der Kugel sei, jedenfalls wird dieses gefundene Drehungsmoment dadurch, dass wir erst höhere Potenzen von m, n, l und ϱ gegen solche von R vernachlässigen, nur modificirt werden. Für ein Solenoid wäre statt des Längenelementes ein sich auch nach der Y-Richtung erstreckendes Element zu nehmen und die diesbezügliche Integration durchzuführen.

Berücksichtigen wir ferner, dass:

$$2e\varrho\frac{d\alpha}{dt} = i_{(\text{mech.})}$$

die Stromstärke im mechanischen Maasse gemessen bedeutet, sodass:

$$2 e \varrho \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d i_{(\text{mech.})}}{dt}$$

ist, und bezeichnen wir mit E(mech.) die auf der ganzen Kugel vertheilte Electricitätsmenge ebenfalls im mechanischen Maasse, wobei also:

$$e' = \frac{E_{(\text{mech.})}}{4 R^2 \pi}$$

ist, so wird: $$D_y = -\frac{a^2}{12} \cdot \frac{\varrho^2 \pi}{R} E_{(\text{mech.})} \cdot \frac{d i_{(\text{mech.})}}{dt}.$$

Nun ist die Constante a des Weber'schen Gesetzes gegeben durch:

$$\frac{4}{a} = v\sqrt{2}, \quad \text{wobei } v = \frac{3 \,.\, 10^{10}\,\text{cm}}{\text{sec}}$$

das Verhältniss der electrostatischen und electromagnetischen Stromeinheit ist, nämlich $v \,.\, i_{(\text{magn.})} = i_{(\text{mech.})}$, $v E_{\text{magn.}} = E_{\text{mech.}}$; es ist also $a^2/6 = 4/3v^2$ und:

$$D_y = -\frac{2\pi\varrho^2}{3v^2 R} E_{\text{mech.}} \frac{d i_{\text{mech.}}}{dt} = -\frac{2\pi\varrho^2}{3R} E_{\text{magn.}} \frac{d i_{\text{magn.}}}{dt}.$$

Bezeichnet man mit $K_{\text{magn.}}$ das Potential oder die electromotorische Kraft im Inneren der Kugel in magnetischem Maasse gemessen, so ist $E_{\text{magn.}} = R K_{\text{magn.}}/v^2$, da die Capacität der Kugel im electrostatischen Maasse R, daher im electromagnetischen R/v^2 ist. Es folgt also:

$$D_y = -\frac{2\pi\varrho^2}{3v^2} K_{\text{magn.}} \frac{d i_{\text{magn.}}}{dt}.$$

Nehmen wir nun wieder unsere Räume A und B her, so ist in denselben, wenn etwa A an seiner Oberfläche positiv geladen ist, und B vollständig neutral angenommen wird, die statische Wirkung oder die Wirkung auf ruhende Electricität in beiden Null, wogegen in A auf einen veränderlichen Strom ein Drehmoment ausgeübt wird; offenbar sind daher die Hertz'sche Theorie und das Weber'sche Gesetz im Widerspruche. Eine experimentelle Prüfung der obigen Formel dürfte ein experimentum crucis für die Weber'sche Theorie liefern.

Was nun das Verhalten zweier Ringmagnete anlangt, so wollen wir zunächst zwei Kreisströme betrachten, die beliebig im Raume liegen. Es wird in zwei Kreisen immer ein Durchmesserpaar zu finden sein, das parallel ist. Wählen wir den Mittelpunkt des einen Kreises O zum Coordinatenursprung, die Richtung der besagten parallelen Durchmesser zur Z-Richtung, und drehen dann das System um die Z-Axe so, dass die Ebene des zweiten Kreises O' in eine zur XZ-Ebene parallele Ebene zu liegen kommt; es wird dann die Ebene des ersten Kreises mit der XZ-Ebene einen Winkel ε einschliessen. Es seien ϱ und ϱ_1 die Radien der Kreise, A und B Punkte der Peripherien mit den respectiven Coordinaten ξ, η, ζ und x, y, z; ferner m, n und q die Coordinaten des Kreismittelpunktes O'; endlich M und N die Winkel, welche die Radien OA und $O'B$ mit ihren respectiven Anfangslagen, die der XY-Ebene und einer zu dieser parallelen in O' entsprechen mögen, bilden. Sind dann ds und ds' die im Abstande r befindlichen Längenelemente in A und B, und e und e' die entsprechenden Electricitätsmengen auf der Längeneinheit, so sind nach Einführung von ds' statt $d\sigma$ die vorhin in 1) aufgestellten Formeln für die Wirkung der Elemente beizubehalten. Dabei sind:

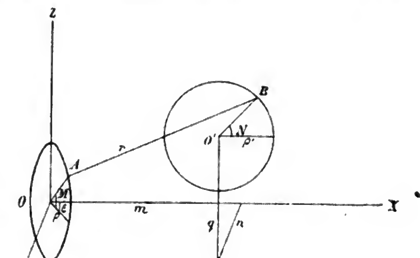


Fig. 2.

$$\xi = \varrho \cos\varepsilon \cos M; \quad \eta = \varrho \sin\varepsilon \cos M; \quad \zeta = \varrho \sin M,$$
$$x = m + \varrho_1 \cos N; \quad y = n; \quad z = q + \varrho_1 \sin N,$$

und es ist daher, wenn man $m^2 + n^2 + q^2 = \overline{OO'}^2 = R^2$ setzt:

$$r^2 = R^2 + \varrho^2 + \varrho_1{}^2 - 2m\varrho\cos\varepsilon\cos M - 2n\varrho\sin\varepsilon\cos M - 2q\varrho\sin M$$
$$+ 2m\varrho_1\cos N + 2q\varrho_1\sin N - 2\varrho\varrho_1\cos\varepsilon\cos M\cos N - 2\varrho\varrho_1\sin M\sin N.$$

Daraus folgt:

$$2r\frac{dr}{dt} = 2\varrho\{m\cos\varepsilon\sin M + n\sin\varepsilon\sin M - q\cos M - \varrho_1\cos M\sin N + \varrho_1\cos\varepsilon\sin M\cos N\}\frac{dM}{dt}$$
$$+ 2\varrho_1\{q\cos N - m\sin N - \varrho\sin M\cos N + \varrho\cos\varepsilon\cos M\sin N\}\frac{dN}{dt}.$$

Setzen wir den Factor von dM/dt gleich A, ebenso den von dN/dt gleich B, so erhalten wir für den in 1) stehenden Klammerausdruck:

$$2r\frac{d^2r}{dt^2} - \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 = A\frac{d^2M}{dt^2} + B\frac{d^2N}{dt^2} + Q,$$

wobei Q keinen zweiten Differentialquotienten enthält.

Führen wir diesen Ausdruck in die Formeln (1) ein, und nehmen wir jetzt in beiden Kreisen Ströme nach beiden Richtungen mit entgegengesetzten Electricitäten an, so finden wir, dass die Glieder mit den zweiten Differentialquotienten wegfallen. Dieselben werden also auch weder für die Kreisströme, noch für Solenoide oder Ringmagnete, als deren Elemente die Kreisströme fungiren, eine Rolle spielen. Es machen sich also Aenderungen der Intensität, also auch das Verlöschen zweier Ringmagnete untereinander nicht fühlbar, und der Widerspruch zwischen der Weber'schen und der Hertz'schen Theorie tritt auch hier zu Tage.

Um nicht missverstanden zu werden, bemerke ich noch, dass ich keineswegs etwa eine Vertheidigung der Weber'schen Theorie im Sinne hatte, sondern dass mir im Gegentheil die von Hertz aus seiner Annahme erschlossenen Folgerungen die grösste Wahrscheinlichkeit zu haben scheinen.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, Hrn. Regierungsrath Prof. Dr. Boltzmann für seine Anregung zu dieser Arbeit und für die mir vielfach gewährte Anleitung und Unterstützung meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

VII. *Ueber das Verhalten des Bergkrystalls im magnetischen Felde*[1]; *von O. Tumlirz.*

(Aus dem 91. Bde. der Sitzungsber. der kais. Acad. der Wiss. II. Abth. 5. Juni 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

I. Plücker untersuchte zuerst (1847) krystallinische Körper im magnetischen Felde und suchte sich anfangs das merkwürdige Verhalten derselben durch die Annahme zu erklären, dass zu den magnetischen und diamagnetischen Kräften neue hinzutreten, welche sich bei den optisch negativen Krystallen in Form einer Abstossung der optischen Axe, bei den optisch positiven dagegen als eine Anziehung derselben darstellen, Kräfte, welche von der magnetischen oder diamagnetischen Beschaffenheit der Substanz völlig unabhängig sind. Auch den Bergkrystall, welcher bekanntlich optisch positiv ist, zog er in den Bereich seiner Untersuchung, fand aber bei seinen ersten Versuchen[2], dass er, diamagnetisch wie der Doppelspath, geradeso wie dieser, zwischen die Polspitzen eines kräftigen Electromagnets gebracht, die Abstossung der Axenrichtung zeigt, nur war diese Abstossung weniger stark. Bei einem späteren Versuche[3] beobachtete Plücker das gerade Gegentheil; während die Axe sich früher, bei den ersten Versuchen, äquatorial einzustellen suchte, strebte sie jetzt der axialen Lage zu, ganz in Uebereinstimmung mit dem oben ausgesprochenen Gesetze.

Dieses so widersprechende Verhalten veranlasste Plücker bei Gelegenheit späterer Versuche[4], den Bergkrystall nochmals sorgfältig zu untersuchen, und nun fand er ein von dem früheren ganz verschiedenes Resultat: der Bergkrystall zeigte nämlich gar keine Wirkung. „Reiner Bergkrystall", sagt Plücker an jener Stelle, „zeigt selbst bei Anwendung

---

1) Die Anregung zu diesen Untersuchungen verdanke ich Hrn. Prof. Dr. Mach.

2) Plücker, Pogg. Ann. 72. p. 315. 1847.

3) Plücker, Pogg. Ann. 78. p. 428. 1849.

4) Plücker, Pogg. Ann. 81. p. 136. 1850.

von 10 Grove'schen Elementen keine Wirkung. Er ist positiv. Da ich früher beim Quarz eine schwache Axenwirkung gesehen zu haben glaubte, und zwar anfangs eine Abstossung, später eine Anziehung, ist es vielleicht nicht unangemessen, die Fehlerquelle hier anzugeben." Als Fehlerquelle gibt Plücker Eisentheilchen an, welche bei der Bearbeitung der Krystalle mit einem Hammer an den Rändern haften geblieben sein sollen.

Fast gleichzeitig untersuchten auch die Herren Knoblauch und Tyndall[1]) den Bergkrystall und sprachen sich darüber folgendermassen aus: „Bei der schwachen Wirkung. welche überhaupt beim Bergkrystall vorhanden ist und geringen Nebenumständen leicht einen überwiegenden Einfluss gestattet, haben auch wir anfangs bei einer grösseren Anzahl von Exemplaren die widersprechendsten Resultate erhalten. Als aber die Reinheit und Aufhängung der Krystalle mit der äussersten Vorsicht und Sorgfalt ausgeführt wurde, ergab sich bei zehn ein übereinstimmendes Verhalten, nämlich das Bestreben, sich mit der Axe von den Polen abzuwenden. Dabei war ihre Dimension längs der Axe absichtlich verkürzt worden, sodass die äussere Form der Krystalle, bei der diamagnetischen Eigenschaft ihrer Substanz, jene Wirkung nicht hervorgebracht haben konnte."

II. Ich verwendete zwei senkrecht zur optischen Axe geschnittene Bergkrystallplatten, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende, von 4 mm Dicke. Die Länge der Nebenaxen betrug im Mittel ungefähr 25 mm. Im Nörremberg'schen Polarisationsapparat mit parallelem Licht untersucht, zeigte die rechtsdrehende Platte am Rande kleine Verwachsungen, doch war das von denselben eingenommene Volumen gegen das Volumen der reinen, unverwachsenen Partie ungemein klein. Bei der linksdrehenden Platte erschienen am Rande zwei Spuren von Schlieren, welche sich aber nicht durch andere Färbung hervorhoben. Das Volumen dieser war im Verhältniss zum Volumen der reinen Partie geradezu verschwindend klein.

1) Knoblauch u. Tyndall, Pogg. Ann. **81**. p. 481. 1850.

Beide Platten reinigte ich mechanisch und mit Alkohol so viel als möglich und liess sie dann noch ungefähr 30 Stunden lang in verdünnter Salzsäure liegen. Sie wurden mit Coconfäden mittelst Schleifen und Knoten befestigt, wobei die grösste Vorsicht, namentlich in Bezug auf die Reinheit der Hände und der Unterlage, auf welche die Platten zu liegen kamen, beobachtet wurde. So wurde zunächst die rechtsdrehende Platte befestigt und vor eine einzelne Polspitze in der Weise gebracht, wie es die Fig. 1 darstellt. *a* ist der Durchschnittspunkt des Coconfadens mit der Zeichnungsebene. Die Richtung des Coconfadens fiel mit der Richtung einer Nebenaxe zusammen; es lagen somit die Hauptaxe und eine Zwischenaxe horizontal. Der Abstand der Polspitze betrug in der Gleichgewichtslage ungefähr 1—2 mm.

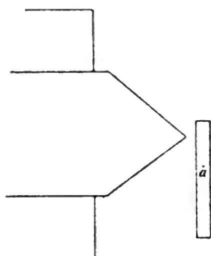


Fig. 1.

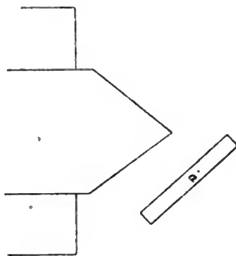


Fig. 2.

Die Spulen des verwendeten Electromagnets bestanden aus 4 mm starkem Kupferdraht, der um die cylindrischen, 32 cm hohen und 6,3 cm dicken Eisenkerne in ungefähr 200 Windungen zu vier Lagen gewickelt war und bei Hintereinanderschaltung der Spulen einen Widerstand von 0,173 Ohm ergab. Als Stromquelle diente eine Kette von sechs kleinen Daniell, von denen je drei nebeneinander geschaltet waren (3 + 3).

Bei dem in Fig. 1 dargestellten Versuche trägt blos der eine Schenkel einen Polschuh und der Strom ging auch

nur durch die Windungen der diesen Schenkel umgebenden Spule.

Wurde der Strom geschlossen, so wurde der der Polspitze zunächst gelegene Theil der Platte abgestossen und die Platte ging in die Gleichgewichtslage Fig. 2 über. Wurde hierauf der Strom unterbrochen, so führte die Platte um die frühere Gleichgewichtslage Schwingungen aus und kam dabei der Polspitze so nahe, dass sie anstiess. Diesen letzteren Moment wartete ich nach der ersten oder zweiten Schwingung ab. Kaum war die Platte der Polspitze bis aut eine Entfernung von $^1/_2$ mm nahe gekommen, so schloss ich plötzlich den Strom; das Anstossen an die Polspitze unterblieb stets, die Platte wurde dabei in ihrer Bewegung nicht nur aufgehalten, sondern deutlich zurückgestossen.

Diese Erscheinung zeigte keine Veränderung, als ich den rechtsdrehenden Bergkrystall durch den linksdrehenden ersetzte, und war — es ist wichtig, dies hervorzuheben — stets die gleiche, mochte der Strom welche Richtung immer haben, mochte der Pol ein Nord- oder Südpol sein. Es ist demnach die Substanz des Bergkrystalls, sowohl des rechts- wie des linksdrehenden, diamagnetisch.

III. Nach diesen Versuchen setzte ich auf den zweiten Schenkel des Electromagnets einen gleichen Polschuh mit derselben Polspitze und stellte die Spitzen einander so gegenüber, dass die Quarzplatte gerade noch zur Noth hindurchschwingen konnte. Eine Berührung fand aber dabei nicht statt: Reibung und dadurch Aufnahme von feinen Eisentheilchen war somit ausgeschlossen. An der Aufhängung war nichts geändert worden, es fiel wieder die Richtung des Coconfadens mit der Richtung einer Nebenaxe zusammen.

Als ich nun den Strom, der durch beide Spulen hintereinander hindurchging, schloss, da stellte sich die Hauptaxe weder axial, noch äquatorial, sondern schloss mit der Pollinie einen Winkel von ungefähr 20° ein. Noch überraschender war aber die Erscheinung, als ich den Strom wechselte; die Bergkrystallplatte verliess ihre Gleichgewichtslage und suchte eine neue auf, welche zur ersteren bezüglich der Pollinie oder der dazu Senkrechten symmetrisch war. Ich

wiederholte diesen Versuch zehn- bis zwölfmal hintereinander und fand immer das Gleiche. Zu bemerken ist nur, dass dieser Versuch unmittelbar nach dem früheren angestellt wurde.

IV. Dies letztere Verhalten der Bergkrystalle tritt noch besser in einem homogenen magnetischen Feld hervor. Das von mir benutzte homogene Feld war 6 cm breit, 11 cm hoch und 2,7—4 cm tief. Um die Gleichgewichtslage der Platte bei ungeschlossenem Strom rascher zu erhalten, gab ich ihr eine bifilare Aufhängung von äusserst kleinem Drehungsmoment und stellte sie zunächst axial (Hauptaxe äquatorial). Wurde der Strom geschlossen, so strebte die Platte einer neuen Gleichgewichtslage zu, bei welcher ihre Hauptaxe mit der axialen Richtung einen Winkel von ungefähr 60° einschloss. Wurde die Stromrichtung gewechselt, so trat eine zur früheren bezüglich der axialen Richtung symmetrische Gleichgewichtslage auf.

Dieser Versuch wurde sehr oft hintereinander wiederholt und immer gleich gefunden. Wäre die Ursache dieser Erscheinung die krystallinische Structur der Substanz allein, dann wäre nicht abzusehen, warum die bei einer bestimmten Stromrichtung auftretende Gleichgewichtslage sich bei plötzlichem Stromwechsel ändert und in eine andere zur axialen Richtung symmetrische Lage übergeht. Die Ursache kann nur eine dauernde Polarität sein.

Ich glaubte anfangs, dass der Bergkrystall von Natur aus eine dauernde Polarität besitzt, überzeugte mich aber bald, dass diese Polarität eine unter dem Einflusse der magnetischen Kräfte erworbene ist. Ich liess nämlich den Quarz unabsichtlich mehrere Tage hindurch frei von seiner Eisenumgebung hängen. Als ich ihn dann wieder in dem eben beschriebenen gleichartigen Felde untersuchte, so erwies sich die dauernde Polarität als winzig klein. Dabei machte ich dieselbe Wahrnehmung wie Plücker bei seinen ersten Versuchen und die Herren Knoblauch und Tyndall, dass nämlich die Hauptaxe der Platte sich fast äquatorial stellte. Die Abweichungen von dieser Lage bei den beiden Stromrichtungen waren unbedeutend.

V. Ist die dauernde Polarität die Folge einer vorhergehenden Magnetisirung, so muss man aus der Art der Magnetisirung die Erscheinungen vorherbestimmen können. Ich brachte die Quarzplatte (die Aufhängung war nicht geändert worden) in die äquatoriale Lage (Hauptaxe axial) und rückte die Eisencylinder der beiden Polschuhe mit ihren ebenen Enden bis hart an die Platte heran. 6 Daniell (3+3) erzeugten den Strom und magnetisirten die Platte in der Richtung der optischen Axe. Behält sie die Polarität nach Unterbrechung des Stromes bei, so muss sie sich, in dem oben beschriebenen homogenen Felde axial (Hauptaxe äquatorial) aufgehängt, so verhalten, wie eine äquatorial hängende Magnetnadel, und zwar in einer durch die Art der Polarisation genau vorauszusehenden Weise.

Nennen wir diejenige Fläche der Quarzplatte, welche bei der Magnetisirung dem Nordpol gegenüber lag, *A*, die andere dagegen *B*, dann muss, wenn die Polarität im Quarz zufolge der diamagnetischen Beschaffenheit der Substanz die entgegengesetzte von jener in einem magnetischen Körper wäre, die Fläche *A* vom Nordpol abgestossen und vom Südpol angezogen werden und bezüglich *B* das Umgekehrte gelten. Der Versuch zeigte aber das gerade Gegentheil; die Drehung erfolgte in der Weise, wie wenn der Quarz magnetisch wäre, und dies sowohl bei der einen, wie bei der anderen Stromrichtung.

Der Betrag, um welchen die Platte aus der axialen Lage je nach der Polarität des magnetischen Feldes nach der einen oder anderen Richtung hin abgelenkt wurde, war in beiden Fällen derselbe. Er hängt wesentlich von der Stärke der Magnetisirung und derjenigen des magnetischen Feldes ab und stieg mitunter bis auf 50°. Dass die Platte sich nicht äquatorial stellte, hat seinen Grund in dem entgegengesetzt wirkenden Drehungsmoment der bifilaren Aufhängung und in dem ebenfalls entgegengesetzten Drehungsmoment, das bei fehlender Polarität die Hauptaxe äquatorial zu stellen sucht.

Wird die Quarzplatte bei derselben Anordnung in der entgegengesetzten Richtung magnetisirt, so muss

sie sich, falls die frühere Polarität durch die entgegengesetzte dauernd ersetzt wird, entgegengesetzt verhalten. Die Erwartung wurde vollständig bestätigt.

VI. Ich brachte nun die Quarzplatte in die äquatoriale Lage und erzeugte in dem homogenen magnetischen Felde eine Polarität von derselben Art wie jene, durch welche die dauernde Polarität im Bergkrystall hervorgerufen wurde. Die Platte zeigte keine Ablenkung. Wurde aber die Platte, während alles andere unverändert blieb, axial gestellt, fest gemacht und magnetisirt (die Magnetisirungsrichtung fiel mit einer Zwischenaxe zusammen), dann zeigte sie, äquatorial gestellt, eine Ablenkung, und zwar in dem Sinne, dass derjenige Theil, welcher bei der Magnetisirung dem Nordpol gegenüberlag, von diesem angezogen und von dem Südpol abgestossen wurde. Die Drehung erfolgte bei der einen Stromrichtung, von oben gesehen, im Sinne des Uhrzeigers, bei der anderen Stromrichtung dagegen im entgegengesetzten Sinne.

Wurde die Platte in der Richtung derselben Zwischenaxe entgegengesetzt magnetisirt, dann war auch die Ablenkungserscheinung die entgegengesetzte; dieselbe Stromrichtung, welcher früher eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers entsprach, hatte jetzt die entgegengesetzte Drehung zur Folge und umgekehrt.

Wird die Platte so aufgehängt, dass in der horizontalen Ebene die optische Axe und eine Nebenaxe schwingen können, so kann man durch Magnetisirung in der Richtung dieser Nebenaxe ganz dieselben Erscheinungen hervorbringen.

Auch die anderen Nebenaxen ergaben, in dieser Beziehung untersucht, dasselbe Resultat. Wir können also sagen: Die rechtsdrehende Quarzplatte kann nicht nur in der Hauptaxe, sondern auch in allen dazu senkrechten Richtungen eine dauernde Polarität annehmen.

Ganz dasselbe Verhalten zeigte auch die oben erwähnte linksdrehende Bergkrystallplatte. Der Bergkrystall ist hiermit der erste diamagnetische Körper, der eine dauernde Polarität zeigt.

VII. Das oben erwähnte Verhältniss des Drehungssinnes zur Art der Polarität im magnetischen Felde, das für den ersten Augenblick auffallend erscheinen könnte, stimmt mit der von Hrn. E. Becquerel (1850) gegebenen Erklärung überein, nach welcher alle Körper magnetisch sind, und der Diamagnetismus nur durch eine grössere magnetische Polarisationsfähigkeit des umgebenden Mediums zu Stande kommt. Eine kurze Betrachtung macht dies noch anschaulicher.

Da der magnetische Polarisationszustand im Bergkrystall sehr schwach ist, so können wir die magnetischen Momente pro Volumeneinheit so bestimmen, als rührten sie blos von den Kräften des magnetischen Feldes her. Das homogene magnetische Feld hat die Eigenschaft, dass die Kraft überall dieselbe Grösse und dieselbe Richtung hat; es wird demnach die Dichtigkeit des freien Magnetismus in den inneren Punkten des Krystalls und des denselben umgebenden isotropen Mediums gleich Null sein, dagegen an der Grenzfläche eine magnetische Schicht von der Dichtigkeit:

$$\sigma = (\vartheta_1 - \vartheta')\,\mathfrak{E}\,a \cos\alpha + (\vartheta_2 - \vartheta')\,\mathfrak{E}\,b \sin\alpha$$

auftreten. Hierin bedeutet $\mathfrak{E}$ die Kraft, α den Winkel zwischen dieser Kraft (ihre Richtung sei horizontal) und der Hauptaxe des Krystalls, ϑ_1 und ϑ_2 die der Hauptaxe und der dazu senkrechten Richtung zukommenden Polarisationsconstanten, ϑ' die Polarisationsconstante des umgebenden isotropen Mediums und a, b, c die Richtungscosinus der äusseren Normale in dem betrachteten Oberflächenelement, genommen in Bezug auf die Hauptaxe, die verticale und die zu beiden senkrechte Richtung.

Ist der Winkel α von Null verschieden, dann wirkt an dem Krystall ein Drehungsmoment von verticaler Axe und von der Grösse:

$$M = (\vartheta_2 - \vartheta_1)\,V\mathfrak{E}^2 \sin\alpha \cos\alpha,$$

wobei V das Volumen des Krystalls bedeutet. Dieser Werth ergibt sich in derselben Weise, mögen wir ihn mit Berücksichtigung der magnetischen Momente pro Volumeneinheit in den inneren Punkten des Krystalls oder mit alleiniger

Berücksichtigung der Oberflächenbelegung berechnen. Bei der zweiten Berechnungsart fällt die Grösse ϑ', welche in dem Ausdruck für σ auftritt, vollständig aus der Rechnung heraus, ein Zeichen, dass das Drehungsmoment von der Natur des umgebenden isotropen Mediums vollständig unabhängig ist.

Ist $\vartheta_1 > \vartheta_2$, dann besteht für $\alpha = 0$ stabiles, für $\alpha = 90^0$ labiles Gleichgewicht. Das Umgekehrte gilt für $\vartheta_1 < \vartheta_2$.

Der in IV beschriebene Versuch hat gezeigt, dass die Bergkrystallplatte, wenn sie keine dauernde Polarität besitzt, sich so stellt, dass die Hauptaxe äquatorial zu liegen kommt; wir müssen daraus schliessen, dass $\vartheta_1 < \vartheta_2$ ist, oder dass die magnetische Polarisationsfähigkeit in der Axenrichtung kleiner als senkrecht dazu ist.

Nach den Untersuchungen des Hrn. Prof. Mach über den Einfluss des Druckes auf die Veränderung der Lichtgeschwindigkeit im Quarz[1]) können wir uns den Bergkrystall als einen an sich isotropen Stoff vorstellen, welcher durch einen bei der Krystallisation entwickelten enormen Druck senkrecht zur Axe doppelbrechend geworden ist. Halten wir dies mit dem soeben gewonnenen Resultat zusammen, so können wir sagen, dass die magnetische Polarisationsfähigkeit der Substanz durch jene bei der Krystallisation auftretende enorme Pressung in der Richtung der Pressung vermehrt worden ist.

Was nun den in V beschriebenen Zustand anbelangt, nach welchem sich die dauernd polarisirte Quarzplatte wie ein magnetischer Körper von dauernder Polarität verhält, so müssen wir berücksichtigen, dass für die Richtung der dauernden Polarität entweder $\alpha = 0^0$ oder $\alpha = 90^0$ war, das Drehungsmoment M somit den Werth Null hatte. Sehen wir von den freien Magnetismen vollständig ab, und fassen wir blos den Polarisationszustand ins Auge, so ergibt sich aus der Annahme, dass der Polarisationszustand im Quarz zum Theil bestehen bleibt, jenes Verhältniss des Drehungssinnes zur Art der Polarität des Feldes ohne weiteres. Das-

1) Mach, Wien. Ber. (2) 72. Pogg. Ann. 156. p. 639. 1875.

selbe ergibt sich aber auch, wenn wir blos die freien Magnetismen im Auge haben. Ist $\alpha = 0^0$ oder $\alpha = 90^0$, dann wird die ganze, dem Nordpol gegenüberliegende Fläche nordpolar, weil ϑ' grösser als ϑ_1 und ϑ_2 ist. Verschwindet aber der Magnetismus in den Magnetkernen, dann verschwindet die Polarisation in dem den Krystall umgebenden Medium und somit der davon herrührende nordmagnetische Antheil der Oberflächenladung des Krystalls. Diejenige Flächenpartie, welche früher nordpolar, wird jetzt südpolar und umgekehrt.

Die weitere Untersuchung dieses Gegenstandes, namentlich aber der Frage, ob die dauernde Polarität des Bergkrystalls sich nicht etwa auch durch einen Rückstand in der electromagnetischen Drehung der Polarisationsebene des Lichtes zu erkennen gebe, will ich in einer späteren Mittheilung behandeln.

VIII. *Notiz über japanische magische Spiegel; von Eug. Blasius.*

Die japanischen magischen Spiegel oder allgemein solche, welche die Eigenschaft besitzen, dass das von ihnen reflectirte Licht, auf einer weissen Wand aufgefangen, in helleren und dunkleren Partien eine Zeichnung wiedergibt, die auf der Rückseite eingeprägt ist, haben seit längerer Zeit das Interesse der Physiker beansprucht.[1]) Nach einer Bemerkung des Hrn. Muraoka[2]), dass dünnes Glas, wie es zu den mikroskopischen Deckplatten benutzt wird, durch Ritzen auf der einen Seite an den den geritzten Stellen gegenüber liegenden concav wird, schienen als Versuchsobjecte die Glasspiegel geeignet, die Hr. Prof. Kundt kürzlich zu anderen Zwecken benutzt hat, nämlich solche dünne Glasscheiben, die auf der einen Seite einen eingebrannten Platin-

1) Muraoka, Wied. Ann. 22. p. 246. 1884.
2) Muraoka, l. c.

überzug erhalten hatten. Hr. Muraoka hatte die Concavität seiner Glasspiegel durch Interferenzstreifen nachgewiesen, die er zwischen dem Spiegel und einer planen Glasscheibe erhielt; da ein anderer Nachweis durch die doppelte Reflexion an Vorder- und Hinterfläche ausgeschlossen war. Diesen Nachtheil haben die Platinspiegel nicht, und in der That zeigte sich die Concavität auf der spiegelnden Fläche beim Ritzen der Rückseite an solchen Spiegeln schon beim aufmerksamen Besehen mit blossem Auge, und zugleich braucht man nur von den Spiegeln reflectirtes Sonnenlicht auf einer Karte, die einige Centimeter vom Spiegel entfernt gehalten wird, aufzufangen, um in helleren Strichen die Zeichnung auf der Rückseite des Spiegels zu erkennen. Schreibt man mit dem Diamant ein Wort auf die Rückseite des Spiegels, so ist es nicht leicht, dasselbe auf der Vorderseite zu entziffern, wegen der umgedrehten Lage der Buchstaben; im reflectirten Lichtschein liegt die Schrift dagegen wieder richtig. Uebrigens fand sich, dass auch der Platinüberzug, obgleich vortheilhaft, doch nicht nothwendig ist. Bei einem gewöhnlichen Deckglasplättchen wird man ohne Schwierigkeit die entstandenen Concavitäten erkennen und kann auch den Versuch mit dem reflectirten Sonnenlicht machen.

Es scheint nicht eine blosse Verletzung der Oberfläche zu genügen; denn bei recht erkennbarer Aetzung mit Flusssäure konnte ich die Erscheinung nicht wahrnehmen.

Der Versuch, durch einen Diamantstrich auf der Rückseite des Spiegels Fresnel'sche Spiegel herzustellen, gelang insofern nicht, als die betreffenden allerdings recht schöne Interferenzstreifen zeigten, aber nicht solche, wie sie von der Theorie für zwei sehr wenig gegeneinander geneigte ebene Spiegel gefordert werden. Die Aufeinanderfolge der Streifen war nicht symmetrisch zu einem Mittelstreifen. Diese Abweichung mag ihren Grund darin haben, dass durch den Strich auf der Rückseite die Partieen auf der Vorderseite in der Nähe des Striches gekrümmt sind.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

IX. *Aërostatische Wage zur Bestimmung der specifischen Gewichte der Gase; von* E. Lommel.

Unter der einen kürzer aufgehängten, und unten mit einem Häkchen versehenen Schale einer Wage hängt an einem feinen Draht ein zugeschmolzener Glasballon herab in ein untergestelltes Glasgefäss, dessen eben geschliffener Rand mit einer Glasplatte bedeckt ist, die den Aufhängungsdraht durch ein kleines Bohrloch in ihrer Mitte frei hindurchgehen lässt. In das Gefäss mündet unten seitlich eine mit Hahn verschliessbare Röhre. Man tarirt den Ballon, während im Gefäss sich Luft befindet. Lässt man nun durch die Röhre irgend ein anderes Gas in das Gefäss einströmen, welches die Luft verdrängt, so senkt sich der Glasballon oder er steigt, je nachdem das Gas specifisch leichter oder schwerer ist, als Luft, weil der Auftrieb, den er durch das umgebende Gas erleidet, in jenem Falle kleiner, in diesem grösser ist, als der Auftrieb durch die atmosphärische Luft. Durch Auflegen von Gewichten auf die jenseitige oder auf die diesseitige Wagschale kann man das Gleichgewicht wieder herstellen, und erfährt dadurch, um wieviel ein dem Ballon gleiches Volumen des Gases weniger oder mehr wiegt, als das nämliche Volumen Luft von gleicher Temperatur und gleichem Druck. Da das Volumen des Glasballons durch Wägen unter Wasser leicht zu ermitteln und das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bekannt ist, so ergibt sich hieraus sofort das specifische Gewicht des Gases auf Luft bezogen.

Ich beschreibe dieses Verfahren hier zunächst als Vorlesungsversuch, durch welchen es gelingt, die Unterschiede der specifischen Gewichte der Gase in einfacher und frappanter Weise zu demonstriren, und dieselben sogar angenähert zu bestimmen. Schon ein Glasballon von 150 bis 200 ccm Inhalt ist zu diesem Zwecke ausreichend. Man sieht aber leicht ein, dass das Verfahren auch grösserer Genauigkeit fähig ist, und die Gasdichten mit den einfachsten Hülfsmitteln und namentlich ohne Anwendung der Luftpumpe zu ermitteln gestattet.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

nung der
. Lommel

iten mit ein
ı einem fein
in ein unte-
er Rand
ıängungsdra
hindurchgeh
ine mit Hah
ı, während
rch die Röhr
men, welche
allon oder
oder schwer
as umgebend
m grösser ist
Luft. Durc
oder auf
ewicht wied
n dem Ballo
hr wiegt, al
mperatur un
ballons dur
das Gewicht
bt sich hieraus
Luft bezogen
ichst als Vor
Unterschied
her und frag
sogar ang
von 150 bis
ichend. Man
grösserer Ge
en einfachsten
ng der Luft-

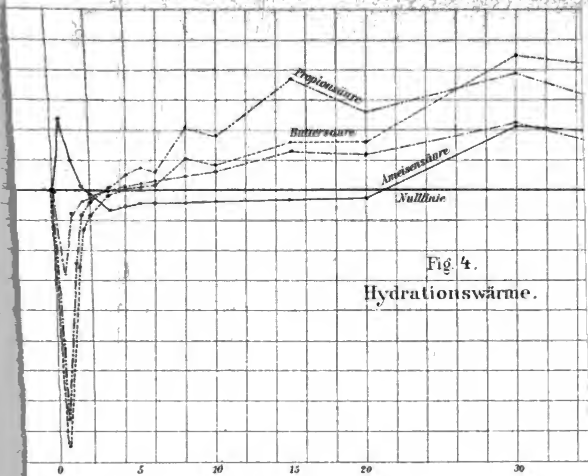


Fig. 4.
Hydrationswärme.

1886. ANNALEN № 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Ueber das galvanische Leitungsvermögen von einigen leichtschmelzbaren Metalllegirungen; von Carl Ludwig Weber.*

(Aus dem phys. Laboratorium der techn. Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 1—8.)

Nachdem die Untersuchung der galvanischen Leitungsfähigkeit von Electrolyten schon lange als ein werthvolles Mittel bekannt ist, um über die chemische Constitution derselben Aufschluss zu erhalten, hat man in der neueren Zeit häufig dieselbe Methode benutzt, um die Structurverhältnisse fester Körper zu untersuchen, und die Veränderungen, welche diese unter verschiedenen Einflüssen erfahren, zu verfolgen.

Eines der merkwürdigsten Beispiele von molecularen Structuränderungen haben wir in den Erscheinungen, welche die bekannten leichtschmelzbaren Legirungen von Blei, Cadmium, Wismuth und Zinn beim Erwärmen und Abkühlen zeigen, und es dürfte eine Untersuchung dieser Veränderungen nach der bezeichneten Methode deswegen von besonderem Interesse sein, weil gerade für diese Legirungen ausführliche Messungen über die Variation des Volumens und der specifischen Wärme vorliegen.[1])

Ich gebe im Nachfolgenden die Resultate einiger Versuche, die ich in dieser Richtung an dem Rose'schen, Wood'schen und Lipowitz'schen Metalllegirungen angestellt habe. Die Legirungen wurden aus ihren Bestandtheilen in den von Spring und E. Wiedemann benutzten Mengen-

1) Ermann, Pogg. Ann. **9.** p. 557. 1827; Rudberg, Pogg. Ann. **18.** p. 240. 1830; Person, Pogg. Ann. **73.** p. 472. 1847; Kopp, Lieb. Ann. **93.** p. 129. 1855; Spring, Bull. Brux. **39.** p. 548. 1875; E. Wiedemann, Wied. Ann. **3.** p. 327. 1878.

verhältnissen[1]) zusammengeschmolzen, und zwar geschah dies, um eine mögliche Oxydation der Metalle zu vermeiden, unter einem Strom von reinem Wasserstoffgase. Nachdem die Legirungen hierauf noch einigemal umgeschmolzen waren, wurde bei verschiedenen Temperaturen ihr Widerstand bestimmt. Zu diesem Zwecke dienten U-förmige Capillarröhren, an deren beide Enden Erweiterungen angeschmolzen waren, behufs Aufnahme der Electroden. Diese U-Rohre wurden in einem Glycerinbad erwärmt. Zur Widerstandsmessung diente eine Thomson'sche Brückencombination. Die Capacität der Glasröhren war vorher ermittelt worden, indem man den Widerstand bestimmte, den sie mit reinem Quecksilber gefüllt darboten.

Mit jeder der drei Metalllegirungen wurden mehrere Versuchsreihen angestellt; dabei zeigte sich, dass dieselben ausser den bei bestimmten Temperaturen eintretenden grösseren Aenderungen im Widerstand, welche verhältnissmässig rasch verliefen und nach kurzer Zeit zu einem gewissen Abschluss gelangten, noch einer zweiten Aenderung unterworfen sind. Diese letztere macht sich bemerkbar, wenn man die Legirungen bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage ruhig stehen lässt, und betrug bei meinen Versuchen bis zu 3 Proc. des Gesammtwiderstandes. Sie bewirkt, dass die absoluten Werthe des Leitungsvermögens um diesen Betrag schwanken, sodass eine Combination der verschiedenen Versuchsreihen behufs Bildung von Mittelwerthen nicht thunlich erscheint. Es beziehen sich daher die folgenden Tabellen jedesmal auf einen bestimmten Versuch. Der Gang des Widerstandes war jedoch bei den verschiedenen Versuchsreihen und auch bei verschiedenen Präparaten derselben Legirung stets der nämliche.

Die folgenden Tabellen enthalten neben der Temperatur den entsprechenden Widerstand, wie er sich ergibt, wenn man den direct gemessenen Widerstand dividirt durch den

---

1) Rose's Metalll. 48,90 Theile Bi, 23,55 St., 27,54 Pb.
Lipowitz's Metalll. (Bi = 49,98; Sn = 12,76; Pb = 26,88; Cd = 10,38).
Wood's Metalllegir. (Bi = 55,74; Sn = 13,73; Pb = 13,73; Cd = 16,80).

des mit reinem Quecksilber gefüllten Glasrohrs gemessen bei 0° C.

Tabelle I. (Fig. 1.)

Specifischer Widerstand des Rose'schen Metalls.

Beim Abkühlen						Beim Erwärmen	
t	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*
129,8	0,981	91,0	0,810	31,1	0,725	10,0	0,698
122,5	0,975	85,0	0,775	28,0	0,723	20,0	0,712
117,5	0,971	78,2	0,769	22,7	0,713	35,9	0,732
109,8	0,966	71,7	0,765	16,7	0,709	42,7	0,742
104,1	0,960	64,7	0,759	7,4	0,695	48,4	0,749
97,2	0,958	61,1	0,756	0,0	0,685	59,0	0,750
95,2	0,955	50,2	0,747			69,2	0,772
93,5	0,937	42,8	0,739			85,7	0,804
93,0	0,923	38,0	0,735			89,9	0,809
92,6	0,912	33,7	0,726			93,5	0,828

Tabelle II. (Fig. 2.)

Specifischer Widerstand des Lipowitz'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen.	
t	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*
124,1	1,049	66,0	0,661	−4,0	0,552
111,0	1,038	61,2	0,658	0,0	0,558
108,7	1,034	57,1	0,653	7,8	0,567
93,8	1,030	53,1	0,649	10,1	0,570
88,0	1,027	50,5	0,645	23,2	0,586
87,2	1,025	45,0	0,640	33,0	0,600
83,5	1,025	38,0	0,634	39,7	0,610
75,9	1,021	33,8	0,625	44,0	0,616
71,7	1,020	26,8	0,613	50,8	0,626
69,0	1,013	24,0	0,596	56,0	0,634
69,0	0,994	23,0	0,590	60,0	0,640
68,2	0,972	22,0	0,588	66,0	0,649
68,0	0,794	15,0	0,578	72,2	0,670
67,0	0,702	13,1	0,576	72,8	0,679
66,5	0,662	−4,0	0,552	73,5	0,697

Tabelle III. (Fig. 3.)

Specifischer Widerstand des Wood'schen Metalles.

Beim Abkühlen				Beim Erwärmen			
t	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*	*t*	*s*
122,8	1,173	49,0	0,622	0,0	0,550	73,0	0,680
96,8	1,137	41,8	0,615	24,0	0,577	74,5	0,929
89,0	1,113	33,0	0,600	34,2	0,588	75,0	0,943
85,0	1,080	17,8	0,578	45,7	0,605	75,5	0,948
77,4	1,010	9,8	0,559	50,3	0,613	76,4	0,977
74,7	0,992	0,0	0,550	57,1	0,621	77,4	0,996
69,8	0,944			65,0	0,638	78,5	1,012
65,2	0,706			67,3	0,640	86,2	1,087
65,0	0,646			68,7	0,642	88,0	1,094
57,7	0,639			70,2	0,649	96,5	1,122
52,2	0,628			71,4	0,666	98,5	1,133

Auf Grund dieser Tabellen sind die Curven der Figurentafel gezeichnet. Man ersieht aus denselben, wie die drei untersuchten Legirungen in flüssigem Zustande ihren Widerstand mit abnehmender Temperatur nur sehr wenig verringern.

Der Temperaturcoëfficient beträgt z. B. für das Rose'sche Metall in geschmolzenem Zustande 0,0007; für das Lipowitz'sche 0,0005. Beim Erstarren zeigt sich eine plötzliche starke Abnahme des Widerstandes gerade so, wie dies auch bei den meisten reinen Metallen der Fall ist. Der Betrag dieser Verminderung ist jedoch bei allen drei untersuchten Legirungen bedeutend kleiner, als dort; er beläuft sich beim Rose'schen Metall auf 20 Proc., beim Lipowitz'schen auf 54 Proc. desjenigen Widerstandes, den die festen Metalle beim Schmelzpunkt zeigen. Beim reinen Zinn dagegen, welches von Siemens untersucht wurde, beträgt dieser Sprung über 100, beim Quecksilber sogar 400 Proc.

Kühlt man die fest gewordenen Legirungen weiter ab, so erhält man wieder eine regelmässige Verminderung des Widerstandes; aber in der Nähe von 20—30° tritt ein zweiter Sprung ein, weit kleiner zwar, als der vorige, aber immer noch deutlich bemerkbar, zumal beim Lipowitz'schen und Wood'schen Metall.

Vergleicht man die Curven des Widerstandes mit denen des Volumens, wie sie z. B. in der Arbeit von Spring ausführ-

lich angegeben sind, so fällt zunächst auf, dass eine Parallelität im Gange der beiden Erscheinungen durchaus nicht stattfindet; die Curven des Widerstandes zeigen einen viel einfacheren und glatteren Verlauf, als die des Volumens. Während das Volumen mehrere Maxima und Minima zeigt, namentlich beim Rose'schen Metall, ergibt sich für den Widerstand eine fortwährende Abnahme mit fallender Temperatur. Die Volumenänderungen sind am grössten und am deutlichsten ausgeprägt beim Rose'schen Metall; die Widerstandsänderungen sind gerade bei diesem weniger hervortretend, dagegen beträchtlich und scharf markirt bei der Lipowitz'schen und Wood'schen Legirung.

Es wird dadurch die Annahme ausgeschlossen, dass die Widerstandsänderungen eine blosse Folge der Volumenänderungen seien; wir haben es vielmehr mit Variationen des wirklichen specifischen Leitungsvermögens zu thun, welche ebenso wie die Aenderungen des Volumens eine Folge einer dritten Ursache sind, nämlich einer molecularen Umlagerung.

Wesentlich verschieden gestaltet sich das Verhalten beim Erwärmen von dem beim Abkühlen. Nicht nur, dass der sogenannte eigentliche Schmelzpunkt, resp. der denselben charakterisirende Sprung im Widerstand beim Abkühlen regelmässig bei einer tieferen Temperatur eintritt, als beim Erwärmen, sondern auch das Verhalten beim zweiten Schmelzpunkt differirt in beiden Fällen. Diese zweite, bei einer Temperatur von 20 bis 30° eintretende kleinere Unstetigkeit im Widerstande, welche man beim Abkühlen regelmässig beobachtet, kommt in den beim Erwärmen angestellten Versuchen gar nicht zum Ausdruck, sodass sich der Widerstand ganz regelmässig von 0° bis zum eigentlichen Schmelzpunkt erhöht. Die erste der beiden Thatsachen, die Verzögerung des eigentlichen Schmelzpunktes, hat E. Wiedemann schon besprochen und auf die Analogie mit Uebersättigungserscheinungen zurückgeführt; die zweite Erscheinung wurde von ihm blos bei sehr raschem Erhitzen beobachtet; ich erhielt dieselbe regelmässig, selbst dann, wenn ich die Legirungen absichtlich längere Zeit auf der betreffenden Temperatur erhielt.

Das Wood'sche Metall zeigt noch eine besondere Eigenthümlichkeit in der Nähe des eigentlichen Schmelzpunktes. Bevor man nämlich beim langsamen Abkühlen des flüssigen Metalls an den eigentlichen Schmelzpunkt gelangt, geht die Curve des galvanischen Widerstandes aus der dem flüssigen Metall eigenthümlichen nur wenig geneigten Linie in einen stärker abfallenden, aber ganz geradlinigen Theil über, welcher sich auf ein Temperaturintervall von 15—20° erstreckt, bis dann bei ungefähr 70° der eigentliche Schmelzpunkt und damit eine plötzliche sprungweise Verminderung eintritt. Es scheint sich hier zwischen dem festen und flüssigen Aggregatzustand noch ein mittlerer Zustand einzustellen, welcher stabil bleibt, so lange die Temperatur constant erhalten wird und sich durch einen genau bestimmbaren Temperaturcoëfficienten charakterisirt. In der angeführten Versuchsreihe sind fünf Messungen während dieses Zustandes gemacht, und es ist dieser Theil der Curve bei allen mit Wood'schem Metall angestellten Versuchen in der gleichen Weise aufgetreten. Auch beim Erwärmen ist der Einfluss dieses Uebergangszustandes deutlich erkennbar, wenn auch nicht so scharf ausgeprägt, wie in der Curve des Abkühlens. Wenn wir die Erklärung als richtig ansehen, welche E. Wiedeman von den Vorgängen in diesen Legirungen gegeben hat, so müssen wir annehmen, dass bei der Temperatur 69°, welche gewöhnlich als der eigentliche Schmelzpunkt des Wood'schen Metalles angesehen wird, doch blos ein Theil desselben zunächst schmilzt, in welchem sich dann erst allmählich der übrigbleibende Rest in dem gleichen Maasse auflöst, in welchem die Temperatur steigt, sodass wir die Legirung erst von der Temperatur 90° an als eine vollständig homogene Flüssigkeit ansehen dürfen.

Es scheint, dass dieser Auflösungsvorgang ohne Einfluss auf das specifische Volumen bleibt, und dass auch die dabei ins Spiel tretenden Wärmetönungen ihrem Betrage nach zu klein sind, um sich in den von Spring mitgetheilten Curven der Abkühlungszeiten auszusprechen.

München, November 1885.

II. *Ueber das electrische Leitungsvermögen von Doppelsalzen; von Emil Klein.*

(Auszug aus der Würzburger Dissertation gleichen Namens.)

(Hierzu Taf. II Fig. 4—5.)

I. Einleitung.

Während über das electrische Leitungsvermögen der Lösungen von Säuren und einfachen Salzen eine grosse Reihe von exacten Untersuchungen vorliegt, ist dagegen die Literatur über die Leitungsfähigkeit von Gemischen und Doppelsalzen noch immer sehr lückenhaft. Der Grund davon mag sowohl darin liegen, dass ja erst seit ungefähr zehn Jahren das Studium dieses Gegenstandes intensiv und methodisch betrieben wurde, als auch besonders darin, dass es unumgänglich nothwendig war, erst das Verhalten der einfachen Salze von der verschiedensten chemischen Zusammensetzung genau kennen zu lernen, ehe man mit Nutzen an das Studium complicirterer Verhältnisse, wie sie Gemische und Doppelsalze bieten, herangehen konnte.

So wird es wohl gekommen sein, dass bis jezt nur vereinzelte Angaben in der Literatur zu finden sind. Dahin gehören die Versuche von Paalzow[1]) und Bouchotte[2]) über die Mischungen von $ZnSO_4$ und $CuSO_4$, von Kohlrausch[3]) und Svenson[4]) über die Alaune, von Grotrian[5]) über das Doppelsalz K_2CdJ_4, von Bender[6]) über die Mischungen von NaCl und KCl, und zuletzt in jüngster Zeit von Arrhenius[7]) ein einziger Versuch, woraus freilich die weitgehendsten theoretischen Folgerungen gezogen wurden.

In vorliegender Arbeit nun, die auf Anregung des

1) Paalzow, Pogg. Ann. **136.** p. 494. 1869.
2) Bouchotte, Compt. rend. **62.** p. 955. 1864.
3) Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 1. 1879.
4) Svenson, Beibl. **2.** p. 46. 1878.
5) Grotrian, Wied. Ann. **18.** p. 177. 1883.
6) Bender, Wied. Ann. **22.** p. 179. 1884.
7) Arrhenius, Bihang till k. Svenska. Vet. Akad. Handl. **8.** Nr. 13. 1884. Beibl. **9.** p. 437.

Hrn. Prof. Dr. Kohlrausch unternommen wurde, soll das Leitungsvermögen von einigen noch nicht behandelten Doppelsalzen untersucht werden, um vom Standpunkte der electrischen Leitungsfähigkeit aus einen Schluss auf die Dissociationsverhältnisse dieser gelösten Salze zu ziehen.

Diese Verhältnisse, die schon oft auf anderen Wegen untersucht worden sind, von diesem neuen Gesichtspunkte aus zu beleuchten, dürfte gewiss in theoretischer Hinsicht Interesse bieten. Es soll nun das Leitungsvermögen der Doppelsalze verglichen werden mit dem ihrer beiden Componenten; ferner in gleicher Weise das Leitungsvermögen von Gemischen, die aufeinander chemisch nicht einwirken, mit dem der einzelnen Salze.

Die Arbeit zerfällt daher naturgemäss in zwei Theile, das electrische Leitungsvermögen von Gemischen und das von Doppelsalzen.

Die Ansichten der meisten Forscher stimmen so ziemlich darin überein, dass die Doppelsalze in Lösung dissociirt seien. Doch sind die Beweise sämmtlich nicht der Art, dass dies als unumstössliche Thatsache feststehe, sondern nur als wohlbegründete Vermuthung. Zu quantitativen Messungen sind sie aber gar nicht geeignet.

So findet z. B. Kremers[1]), dass beim Vermischen verschiedener wässeriger Lösungen immer eine Volumenänderung, und zwar meistens Contraction stattfindet. Diese Contraction ist dann ein Minimum, wenn in beiden Lösungen gleichviel Atome vorhanden sind, und sich die Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht zersetzen. Mischt man äquivalente Mengen von Salzen, die sich bei der Krystallisation zu Doppelsalzen vereinigen, so haben die beiden ursprünglichen Volumina der Lösungen vor dem Mischen fast genau dasselbe Volumen, wie nachher. Daraus zieht dann Kremers den Schluss, dass die Verbindung der einzelnen Salze zu dem Doppelsalz nicht in der Lösung, sondern erst im Augenblicke der Krystallisation vor sich geht, und dass umgekehrt das Doppelsalz durch Wasser zersetzt wird.

---

1) Kremers, Pogg. Ann. 98. p. 58. 1856.

Zu ähnlichen Resultaten gelangen Favre und Valson[1]) in ihren Untersuchungen über die „Wärmeentwickelung und Volumenänderung von Salzen in Wasser." Sie finden, dass die Gesammtwärmeentwickelung beim Auflösen zweier zusammen krystallisirender Salze gleich ist der Summe der Wärmeentwickelungen der einzelnen Salze. Die Doppelsalze aber binden eine viel grössere Wärme als die Summe der durch die beiden einzelnen Salze gebundenen Wärme. So z. B. bindet $CuK_2(SO_4)_2 + 7 H_2O$ um 5588 Cal. mehr als das Gemisch $K_2SO_4 + CuSO_4 + 5 H_2O$.

Allein ob eine vollständige Dissociation stattgefunden hat, lässt sich durchaus nicht behaupten, indem die Wärmemenge ebenso zu Verwandlung des Krystallwassers in Lösungswasser, wie zur „theilweisen" Dissociation verbraucht worden sein kann.

F. M. Raoult[2]) zeigt, dass die Gefrierpunktserniedrigung, welche Wasser durch Doppelsalze erleidet, merklich gleich ist der Summe der Erniedrigungen, bewirkt durch die einzelnen Salze.

Rüdorff[3]) liefert in seiner Arbeit „Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen", den Nachweis, dass bei der concentrirteren Lösung eines Doppelsalzes z. B. $K_2SO_4 + CuSO_4$ oder $ClNH_4 + CuCl_2$ das eine Salz verdrängt wird, wenn man von dem anderen zusetzt. Er glaubt daher, dass in der Lösung keine Doppelsalze vorhanden sind. Allein alle diese Erscheinungen beweisen nicht eine totale Zersetzung der Doppelsalze, sondern können durch eine partielle Dissociation wohl ebenso gut erklärt werden.

Dementsprechend hat auch Ingenhoes[4]), der mittelst des Graham'schen Dialysators über diese Frage Untersuchungen angestellt hat, bei verdünnten Lösungen die Zersetzung, bei concentrirteren aber Doppelsalzbildung constatirt.

---

1) Favre u. Valson, Compt. rend. **77.** p. 577. 1873.
2) F. M. Raoult, Compt. rend. **99.** p. 914—915. 1884.
3) Rüdorff, Pogg. Ann. **148.** p. 556. 1873.
4) Ingenhoes, Chem. Ber. **12.** p. 1678—84. 1879. Beibl. **4.** p. 231.

Ebenso gibt Hittorf[1]) viele Beispiele von Doppelsalzen und beweist deren immer mehr fortschreitende Zersetzung in die beiden einfachen Salze, wenn das Lösungswasser vermehrt wird. So besonders das $J_2Cd + 2KJ$.

Aus allen diesen Ausführungen geht hervor, dass im allgemeinen eine Dissociation der Doppelsalze in Lösung immer eintritt, und dass man sich nur zwischen partieller oder totaler Zersetzung zu entscheiden hat. Und zur Untersuchung dieser Frage dürfte die Kenntniss des electrischen Leitungsvermögens dienlicher sein, als die vorher angegebenen Gesichtspunkte.

2. Widerstandsbestimmung und Lösungen.

Zur Widerstandsbestimmung wurde die Kirchhoff-Wheatstone'sche Brücke angewandt in der von Kohlrausch ausgeführten Form der Brückenwalze mit Wechselströmen. Statt des Dynamometers diente ein Telephon, als Stromerzeuger ein Inductionsapparat. Brückendraht, Vergleichswiderstände, Thermometer wurden vorher calibrirt, resp. corrigirt. Alle Vorsichtsmaassregeln, die bei diesen Messungen gebräuchlich sind, wurden natürlich ebenfalls angewendet. Die Lösungen wurden je nach ihrer Natur in offenen oder geschlossenen Gefässen untersucht, deren Capacität durch gesättigte Chlornatriumlösung bestimmt wurde. Die Fehlergrenzen der Widerstandsmessung dürften, alle ungünstigen Umstände summirt, zwischen 0,3 bis 0,5 Proc. schwanken.

Die Salze, die zu den einzelnen Lösungen verwendet wurden, waren sämmtlich in bester Qualität aus der chemischen Fabrik von Trommsdorff in Erfurt bezogen. Sie wurden auf ihre chemische Reinheit geprüft und erwiesen sich grösstentheils von den gewöhnlich vorkommenden Unreinigkeiten frei. Das $FeSO_4$ war etwas durch Eisenoxyd, das $MnSO_4$ durch $FeSO_4$ verunreinigt. Doch dürften beide Verunreinigungen keinen nachweisbaren Einfluss auf das

1) Hittorf, Pogg. Ann. **106.** p. 525. 1859.

Leitungsvermögen gehabt haben. Für das Eisenoxyd wurde dies noch speciell untersucht.

Zur Untersuchung kamen die Salze $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2SO_4, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$, Na_2SO_4, KCl und NaCl mit ihren Doppelsalzen und Gemischen, sodass von 88 verschiedenen Lösungen die Leitungsfähigkeit bestimmt wurde. Die Lösungen wurden nach der Anzahl der im Liter befindlichen Molecüle und nicht nach den bequemer zu bereitenden Gewichtsprocenten angeordnet, und es wurden immer abgerundete Molecülzahlen zu erreichen gesucht. Denn erst seit der consequenten Durchführung der Anordnung nach Molecülzahlen durch Prof. Kohlrausch ist es gelungen, die mannigfachen und verwickelten Erscheinungen der electrischen Leitungsfähigkeit zu sichten und ihre gemeinsamen Merkmale aufzufinden. Ferner hätte aber auch die Umrechnung und Interpolation auf abgerundete Molecülzahlen zu ziemlichen Rechnungen Veranlassung gegeben. Die schliesslich resultirenden Leitungsfähigkeiten für abgerundete Molecülzahlen wären sicher bis zu 1 Proc. ungenauer ausgefallen, als bei directer Bestimmung.

Es hätte sich daher die Vergleichung der Doppelsalze mit ihren Componenten auf drei verschiedene Interpolationen stützen müssen und so Irrthümer erregen können, die das Resultat leicht merklich beeinflusst hätten.

Unter Molecülzahl verstehen wir, wie Prof. Kohlrausch bei den einfachen Salzen, die Anzahl Gramme von gelöstem Salz in einem Liter Flüssigkeit bei 18° C. dividirt durch das Moleculargewicht des Salzes. Dieses electrochemische Moleculargewicht ist gleich dem bekannten chemischen dividirt durch 1, 2, 3 ..., je nach der Anzahl der gelösten Affinitäten. Etwas anders soll die Molecülzahl für Doppelsalze und Gemische definirt werden aus später darzulegenden Gründen. Es sollen nämlich da die Molecülzahlen nicht auf einen, sondern auf zwei Liter Flüssigkeit bezogen werden. Mischt man also zwei Flüssigkeiten mit den Molecülzahlen m, so soll das entstehende Gemisch auch die Molecülzahl m haben, selbst wenn sich dann je zwei Molecüle zu einem Doppelmolecül vereinigen würden.

Die Molecülzahl wird definirt durch den Ausdruck:

$$m = \frac{ps}{A} \cdot 1000,$$

wobei p das in einem Gewichtstheile der Lösung enthaltene Gewicht des Electrolyten, s das specifische Gewicht der Lösung bei 18° C. und A das oben definirte electrochemische Moleculargewicht bedeutet.

Wäre nun p eine einfache Function von s, so könnte man auf leichte Weise p oder s berechnen und hätte so die Molecülzahlen auf Gewichtsprocente zurückgeführt. Hat man Tabellen für p und s, so lässt sich dies leicht ausführen. Da man hat $ps =$ const., so kann man durch Probiren einen Procentgehalt p' mit dazu gehörigem s' finden, der die Gleichung nahezu erfüllt. Indem nun kleine Aenderungen von p proportional denen von s sind, so hat man $(p' + x)(s' + ax) =$ const., wo $a = ds/dp$ für geringe Veränderungen jedesmal bekannt ist. Hieraus lässt sich x und das gesuchte $p = p' + x$ berechnen.

Auf diese Weise wurde über die Hälfte der Lösungen hergestellt, ihr specifisches Gewicht durch einen Glaskörper aufs Genaueste bestimmt und hiernach noch etwaige kleine Correctionen ausgeführt. Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes wurde möglichst die Temperatur von 18° C. eingehalten, widrigenfalls darauf corrigirt. Zu dem Zwecke wurde das specifische Gewicht in der dichtesten Lösung auch bei höherer Temperatur beobachtet und daraus der Ausdehnungscoëfficient auch der verdünnteren Lösungen berechnet.

Die Richtigkeit der so bestimmten Molecülzahlen hängt ganz von der Richtigkeit der specifischen Gewichtstabellen ab. In unserem Falle wurden immer die Tabellen von Gerlach benutzt, die sich durch ihre Exactheit auszeichnen. Auch bei den Eisenvitriollösungen wurden sie angewendet, obwohl hier die Angaben Gerlach's von denen Schiff's ziemlich differiren.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung abgerundeter Molecülzahlen bestand in der Verwendung einer ihrem Volumen bei 18° C. nach genau bestimmten Messflasche.

Dieses Verfahren wurde hauptsächlich bei den Salzen benutzt, die zur Herstellung der Gemische dienten, und bei den Lösungen von Nickelsulfat, für die keine specifische Gewichtstabelle existirt. Dieses Verfahren ist ebenso einfach, wie genau und, weil direct, dem ersteren bedeutend vorzuziehen. Da unsere Messflasche infolge ihres langen, dünnen Halses sehr genaue Ablesungen gestattete, so diente sie zugleich als Pyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichts, wobei die vierte Decimale höchstens eine bis zwei Einheiten unsicher wird.

Die Gemische selbst wurden hergestellt entweder durch Abwägen gleicher Volumina, deren Gewicht aus der Dichtigkeit berechnet war, oder durch Abmessen mittelst einer geaichten Pipette. Ebenso verhielt es sich mit den Doppelsalzen, wobei von der selbstverständlichen Annahme ausgegangen wurde, dass eine Lösung des Doppelsalzes identisch sei mit der durch Auflösen der beiden einfachen Salze erhaltenen Lösung.

I. Leitungsfähigkeit der einzelnen Salze.

3. Tabellen.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der untersuchten einfachen Salze bei 18 und 26° C. angegeben. Die erste Columne enthält unter m die Molecülzahl, d. h. die Zahl der aufgelösten electrochemischen Molecüle im Liter. Die zweite unter s_{18} das specifische Gewicht bei 18° C. Die zwei folgenden unter k die Leitungsfähigkeiten und die letzte unter $\Delta k_{22} / k_{18}$ den mittleren Temperaturcoëfficienten bei 22° C. ausgedrückt in Theilen des Leitungsvermögens bei 18° C. Derselbe wurde daher nach der Formel:

$$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}} = \frac{k_{26} - k_{18}}{8 k_{18}}$$

berechnet.

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$
		$\frac{1}{2}MgSO_4$.		
0,5	1,0285	165,0	195,1	0,0229
1	1,0574	270,7	320,7	0,0232
1,5	1,0851	348,5	413,6	0,0234
2	1,1125	403,5	479,8	0,0237
2,5	1,1395	437,8	524,3	0,0247
3,423 = 17,3%	1,187	461,7	—	—
4,108	1,222	452,5	—	—
		$\frac{1}{2}MnSO_4$.		
0,689	1,0456	178,4	209,8	0,0221
1,476	1,0982	294,9	345,5	0,0216
2,034	1,1343	348,8	409,6	0,0216
3,231	1,2108	405,6	477,1	0,0223
4,257	1,2756	398,4	475,3	0,0242
5,321	1,3400	359,0	436,8	0,0265
6,639	1,4187	280,9	347,1	0,0294
		$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$.		
0,5	1,0184	354,0	416,1	0,0218
1	1,0360	637,9	744,6	0,0209
1,5	1,0523	881,8	1027,2	0,0206
2	1,0702	1125,1	1306,8	0,0202
2,5	1,0856	1325,6	1535,4	0,0198
3 [1]	1,1031	1527,2	1765,6	0,0195
		$\frac{1}{2}FeSO_4$.		
0,5	1,0344	144,6	169,9	0,0218
1	1,0692	241,6	283,6	0,0218
2	1,1375	365,3	430,5	0,0223
3 [2]	1,2018	431,6	511,6	0,0231
3,56	1,2359	440,8	526,3	0,0243
		KCl.		
0,5	1,0221	480,5	560,0	0,0210
1	1,0452	916,9	1061,6	0,0195
2	1,0889	1748,5	2010,2	0,0188
		$\frac{1}{2}Na_2SO_4$.		
0,5	1,0302	279,5	333,5	0,0241
1	1,0602	476,6	569,0	0,0242
2	1,1179	750,2	900,1	0,0250
		$NaCl$.		
0,5	1,0195	379,3	446,2	0,0228
1	1,0392	698,3	821,4	0,0220
		$\frac{1}{2}K_2SO_4$.		
0,5	1,0330	366,5	432,0	0,0219
1	1,0662	672,8	784,8	0,0207

1) bei 40° C. $k = 2180{,}5$.

2) „ „ „ $k = 651{,}8$.


$\frac{1}{2}$ $NiSO_4$.

m	s_{18}	$10^8 k_{18}$	$10^8 k_{26}$	$\frac{\Delta k_{32}}{k_{18}}$
0,5	1,0379	143,3	169,8	0,0231
1	1,0759	237,5	280,7	0,0227
2	1,1503	360,9	430,5	0,0241
3	1,2219	423,2	507,2	0,0250

4. Discussion.

Von den hier aufgeführten Salzen sind $MgSO_4$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, NaCl und KCl früher schon von Kohlrausch[1]) ausgedehnt untersucht worden, sodass sie nicht mehr näher besprochen werden sollen. Ihr Leitungsvermögen und ihre Temperaturcoëfficienten stimmen im allgemeinen mit den von Kohlrausch gefundenen Resultaten befriedigend überein. Die hier angegebenen Zahlen sind das arithmetische Mittel aus den gefundenen Leitungsfähigkeiten von Lösungen, die zu verschiedenen Zeiten bald durch Wägung, bald durch Messung hergestellt und untersucht wurden. Uebrigens stimmen die Lösungen, die mit der Messflasche hergestellt wurden, besser mit den früher gefundenen Resultaten überein. Es dürfte dies ein Zeichen dafür sein, dass diese Methode der Herstellung der Berechnung aus den specifischen Gewichtstabellen vorzuziehen ist.

Die Lösungen von $MgSO_4$ wurden in der Nähe des Maximums etwas ausführlicher untersucht, da die bestleitende Lösung dieses Körpers häufig zur Ermittelung der Widerstandscapacität eines Gefässes benutzt wird. Es ergab sich für die bestleitende Lösung von 17,3 Proc. das Leitungsvermögen 461,7, statt des von Kohlrausch aus seinen Beobachtungen zwischen Lösungen von 15 und 25 Proc. interpolirten 456. Zu bemerken ist dabei noch, dass Tollinger[2]) in seiner „Bestimmung der electrischen Leitungsfähigkeit von Flüssigkeiten mit constantem Strom" für das Leitungsvermögen von $MgSO_4$ Lösung 17 Proc. den nahezu gleichen Werth 461 findet.

1) Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 148 1879.
2) Tollinger, Wied. Ann. 1. p. 514. 1877.

Das Leitungsvermögen der Sulfate des Eisens, Mangans und Nickels wurde, abgesehen von vereinzelten Fällen, noch nicht in vollständiger Weise untersucht. Der Gang ihres Leitungsvermögens entspricht ganz genau den allgemeinen Gesetzen, die über die Leitungsfähigkeit angestellt worden sind. Ihr graphischer Ausdruck ist eine verzögert ansteigende Curve parabolischer Art, während die Curven der dazu gehörigen Temperaturcoëfficienten das umgekehrte Verhalten zeigen und das „verzerrte Spiegelbild“ [1]) der Curven des Leitungsvermögens bilden.

Diese drei Salze haben schon in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit. Sie haben fast gleiches Moleculargewicht, dieselbe chemische Constitution, können isomorph mit gleich viel Krystallwasser krystallisiren, wovon ein Molecül Constitutionswasser ist. Sämmtliche Verbindungen des Fe, Mn und Ni haben gleiche Zusammensetzung, ebenso ihre Doppelsalze. Kein Wunder daher, wenn auch ihr electrisches Leitungsvermögen [2]) nahezu identisch ist. Eisen- und Nickelsulfat, und ohne Zweifel auch das chemisch sich hier eng anschliessende Cobaltsulfat haben fast genau identisches Leitungsvermögen. Die Leitungsfähigkeit des $MnSO_4$ ist überall etwas, aber nicht viel kleiner. Alle aber gehören zu den ziemlich schlecht leitenden Salzen und bilden mit $MgSO_4$, $CuSO_4$ und $ZnSO_4$ eine eng zusammengehörige Gruppe.

Dank seiner grossen Löslichkeit hat das $MnSO_4$ [3]) ein Maximum, ebenso wie das $MgSO_4$ und $ZnSO_4$. Die zwei Sulfate des Eisens und Nickels sind zwar nicht so weit löslich, um ein unzweifelhaftes Maximum zu ergeben, doch möchte schon aus dem ganzen Habitus der Curven und aus der Analogie mit den anderen Salzen hervorgehen, dass der

---

1) Kohlrausch, Wied. Ann. **6.** p. 196. 1879.

2) Kohlrausch, l. c. p. 187 für die Haloide der Alkalien.

3) Die Lösungen von $MnSO_4$ wurden deshalb nicht in abgerundeten Molecülzahlen hergestellt, weil man bei der merklichen Gleichheit des Leitungsvermögens mit $MgSO_4$ und $NiSO_4$ bei Bildung der Doppelsalze nichts Neues erwarten konnte. Es wurden daher auch keine Doppelsalze hergestellt.

oberen Grenze der Concentration auch ein gleiches Verhalten des Leitungsvermögens entspricht.

Auf die Lösungen von Eisenoxydulsulfat wurde besondere Sorgfalt gelegt, um die Oxydation möglichst zu vermeiden. Die Lösungen wurden daher immer frisch hergestellt und sogleich untersucht. Dann wurden sofort die Gemische gemacht und ebenfalls untersucht. Die Lösungen wurden selbstverständlich in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Um nun zu untersuchen, wie gross der Einfluss der Oxydation ist, wurde ein Stöpselglas, gefüllt mit $FeSO_4$ Lösung von $m = 3$, geöffnet 96 Stunden lang stehen lassen. Zur möglichsten Vermeidung der Verdunstung hatte das Stöpselglas einen engen Hals und stand in einem mit Wasserdampf gesättigten Raume. Die ursprüngliche Lösung hatte das Leitungsvermögen $k = 431,6$. Nach viertägigem Stehen, nachdem ziemliche Oxydation eingetreten war, zeigte sich $k = 431,0$. Es ist also die Oxydation von keinem bedeutenden Einfluss.

Die Temperatur macht sich bei allen diesen Lösungen bei hoher Concentration sehr geltend, was mit der grossen Zähigkeit dieser dicken Lösungen zusammenhängt, die sich bei höherer Temperatur verliert.[1])

5. Formeln für das Leitungsvermögen.

Da $FeSO_4$, $MnSO_4$ und $NiSO_4$ beinahe gleiches Leitungsvermögen haben, so soll nur für die Lösungen des $NiSO_4$ eine Formel für das Leitungsvermögen aufgestellt werden. Sie wurde aus den beobachteten Leitungsfähigkeiten mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet. Dieselbe ist:

$$10^3 k = 339,24\, m - 111,0\, m^2 + 15,05\, m^3.$$

$\frac{1}{2} NiSO_4$.

m	$10^8 k_{18}$ beobachet	$10^8 k_{18}$ berechnet	beob. – ber.
0,5	143,3	143,8	−0,5
1	237,5	243,3	−5,8
2	360,9	354,5	+6,4
3	423,2	425,1	−1,9

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Man sieht, dass die Zahlen so ziemlich übereinstimmen; aber für die Praxis hat die Formel sicher nicht mehr Werth, als die graphische Darstellung.

II. Leitungsfähigkeit der Gemische.

6. Theoretisches.

Aus den in den vorigen Paragraphen aufgeführten einfachen Salzen wurden nun die Gemische hergestellt, und zwar nach zwei verschiedenen Gesichtspunkten. Erstens solche Gemische, bei denen eine chemische Zersetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft nicht eintreten kann, und auch eine sonstige chemische Verkettung nicht sehr wahrscheinlich ist. Dies ist der Fall, wenn die beiden Salze gleiche Basen oder gleiche Säuren besitzen, ausgenommen solche Gemische, die Doppelsalze bilden. Diese haben also die Zusammensetzung $AB + AB_1$ oder $AB + A_1B$.

Zweitens solche Gemische, bei denen Umsetzung vor sich gehen kann, das ist bei verschiedenen Basen und Säuren z. B. $AB + A_1B_1$. Hier können sich zwei neue Salze bilden, wie AB_1 und A_1B, oder aber es können nach Berthollet's Annahme sich vier Salze in Lösung befinden. Dies schliesst aber nicht aus, dass zwei Salze besonders bevorzugt und in überwiegender Menge in Lösung vorhanden sind.

Sollen nun die electrischen Leitungsfähigkeiten der Gemische mit denen der einfachen Salze verglichen werden, so muss eine einfache Relation vorliegen, die mit der Theorie der Electricitätsleitung in Electrolyten nicht im Widerspruche steht, und mittelst welcher dann die Prüfung ausgeführt werden kann. Eine solche Relation ergibt sich in zweierlei Weise.

Man untersucht die Leitungsfähigkeit der Lösung für den Fall, dass in einem bestimmten Volumen das eine oder das andere Salz gelöst ist; hierauf für den Fall, dass beide zugleich darin gelöst sind, und sieht nach, ob das Leitungsvermögen die Summe der einzelnen Leitungsfähigkeiten ist. Oder aber man giesst die zwei Lösungen der zu vergleichen-

den Salze zusammen und untersucht, ob das Leitungsvermögen des Gemisches das arithmetische Mittel aus den beiden Leitungsfähigkeiten der einzelnen Salze ist. Diese beiden Methoden sind nicht identisch, ihre Berechtigung aber und den Vorzug der letzteren vor der ersteren möchte ich in Folgendem kurz darlegen.

Die electrische Leitung in Flüssigkeiten ist kein einfacher Vorgang, sondern abhängig von den verschiedensten Factoren, von der Molecülzahl, der Geschwindigkeit der einzelnen Theilmolecüle, von der Zähigkeit und den Reibungswiderständen an den Salzmolecülen und den Molecülen des Lösungsmittels, endlich von der chemischen Constitution der Lösung. Diese sehr verwickelten Verhältnisse lassen sich aber doch etwas sichten und lichtvoller gestalten.

Bekanntlich lässt sich das Leitungsvermögen definiren als diejenige Stromstärke, die die electromotorische Kraft Eins in einem Leiter von der Länge und dem Querschnitt Eins erzeugt. Stromstärke ist aber auch diejenige Electricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fliesst. Da nun in Electrolyten die Electricität durch die einzelnen Salzmolecüle übergeführt wird, so ist die Menge der durch den Querschnitt gegangenen Electricität proportional der Molecülzahl, die durch den Querschnitt gewandert ist. Diese ist wiederum proportional der Anzahl der Anzahl m der in Lösung befindlichen Molecüle und der Geschwindigkeit, mit der sie durch den Querschnitt wandern. Diese Geschwindigkeit ist aber die Summe der Theilgeschwindigkeiten der Molecülreste; daraus ergibt sich die bekannte Beziehung:

$$k = (u + v)\, m.$$

k ist also proportional der Molecülzahl und der Geschwindigkeit $u + v$; diese letztere ist aber wieder veränderlich mit dem Lösungsmittel, dem Concentrationsgrad u. a. m.

Hat man nun sehr verdünnte Lösungen, in welchem Falle $u + v = \lambda$ dem molecularen Leitungsvermögen ist, so ist der störende Einfluss der einzelnen Salzmolecüle auf die Bewegung derselben unbedeutend und nur der Reibungswiderstand des Lösungsmittels in Betracht zu ziehen. Fügt man nun

zu der sehr verdünnten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das in Lösung für sich allein das Leitungsvermögen $k_1 = (u_1 + v_1) m_1$ haben würde, so werden die Salze einander nicht stören, wenn sie aufeinander chemisch nicht einwirken. Da das Lösungsmittel immer noch in grossem Ueberschuss vorhanden ist, so werden unter diesen Verhältnissen die Molecüle des einen Salzes so gut den Querschnitt passiren können, als wenn das andere nicht vorhanden wäre. Das Leitungsvermögen des Gemisches wird dann sein $k' = \varphi(m)(m + m_1)$. $\varphi(m)$ ist die Geschwindigkeit der einzelnen Molecüle und ist für die Molecüle des einen Salzes constant $u + v$, für die das andere $(u_1 + v_1)$; das Leitungsvermögen ist daher auch $k' = k + k_1$. Diesen Satz spricht Arrhenius[1]) mit folgenden Worten aus: „Si deux (ou plusieurs) sels sont dissouts dans un même dissolvant non conducteur, la conductibilité de la solution est égale à la somme des conductibilités que posséderait la solution, si une fois, l'un des sels seulement fût dissout, l'autre fois, l'autre des sels."

Allein wenn man zu etwas höheren Concentrationsgraden übergeht, so wird dieser Satz seine Gültigkeit verlieren, weil dann in einem Volumen der Lösung viel mehr Molecüle gelöst sind, und dadurch die Concentration und mit ihr der Reibungswiderstand und die Zähigkeit geändert werden. Bringt man aber die zwei Salze in einem solchen Volumen in Lösung, dass sich die Molecülanzahl in der Volumeneinheit nicht ändert, und das ist der Fall, wenn man einfach zwei Lösungen von gleicher Molecülzahl zusammengiesst, so werden im allgemeinen die Reibungswiderstände dieselben bleiben, und das Leitungsvermögen wird das arithmetische Mittel aus denen der beiden Componenten sein können. Der Satz vom arithmetischen Mittel wird für eine doppelt so hohe Molecülzahl gültig sein, wie der von der Summe, und schliesst denselben in sich.

Es wurden daher die Gemische und Doppelsalze so hergestellt, dass in der Volumeneinheit gerade soviel Molecüle waren, wie bei den Lösungen der einfachen Salze, das

1) Arrhenius, Recherches sur la conductibilité galvanique des electrolytes. 1884. Beibl, 9. p, 437.

Doppelsalz für zwei Molecüle angesehen. Auf diese Weise ist Rechnung getragen, dass die Electricitätsleitung unter möglichst gleichen Verhältnissen vor sich geht. Es konnten folglich auch nur solche Flüssigkeiten gemischt werden, die in der Volumeneinheit gleich viel Molecüle enthielten. Andere Mischungen waren ausgeschlossen.

Dass aber auch der Satz vom arithmetischen Mittel nicht bis zur höchsten Concentration richtig sein kann, ist ebenfalls leicht einzusehen. Wenn auch die Molecülzahl in der Volumeneinheit dieselbe bleibt, so bleibt es aber nicht das specifische Gewicht und die Fluidität des Gemisches. Ferner werden bei hoher Concentration die Zusammenstösse der einzelnen Ionen leichter und öfter vorkommen können und nicht mehr ausser acht gelassen werden dürfen. Endlich ist es wahrscheinlich, dass in concentrirteren Gemischen, ähnlich wie bei dem von Hittorf untersuchten Jodcadmium, sich die einzelnen Molecüle zu grösseren Gruppen zusammenballen. Wenn man annimmt, dass diese Molecülcomplexe electrolytisch als ein Molecül gelten, wie dies für einige Doppelsalze und für CdJ_2 bewiesen ist, so besitzt dann die Lösung weniger electrochemische Molecüle, als sie der Concentration nach besitzen könnte, welchen noch dazu eine geringere Beweglichkeit infolge ihrer Grösse zukommen dürfte. Möglicherweise werden diese Verhältnisse auch bei allen einfachen Salzen obwalten, wodurch sich die Form der Curven für das Leitungsvermögen vollkommen erklärt.

7. Tabellen der Leitungsfähigkeiten.

In den folgenden Tabellen ist die Leitungsfähigkeit der geprüften Gemische niedergelegt. Von den einzelnen Columnen haben die unter m, k und $\Delta k_{22}/k_{18}$ dieselbe Bedeutung, wie früher. Unter Mittel ist das arithmetische Mittel aus den Leitungsfähigkeiten oder Temperaturcoëfficienten der einzelnen Salze zu verstehen. Dabei ist noch zu bemerken, dass natürlich immer diejenige Zahl als Leitungsvermögen des einzelnen Salzes zur Berechnung des Mittels verwendet wurde, welche sich aus derjenigen Lösung ergab, die auch zur Mischung gebraucht wurde. Unter Abweichung steht

die Differenz zwischen Leitungsvermögen und arithmetischem Mittel ausgedrückt in Procenten des Mittels.


$\frac{1}{2} K_2SO_4 + KCl$.

m	$10^8 k$ bei 18 u. 26°C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel*
0,5	421,5	424,7	−0,8	0,0212	0,0215
	493,1	496,6	−0,7		
1	788,5	795,3	−0,9	0,0202	0,0202
	915,9	923,3	−0,8		
		$\frac{1}{2} Na_2SO_4 + \frac{1}{2} K_2SO_4$.			
0,5	322,0	324,2	−0,7	0,0228	0,0230
	380,7	383,4	−0,7		
1	570,1	575,6	−1,0	0,0227	0,0225
	673,4	678,1	−0,7		
		$NaCl + \frac{1}{2} K_2SO_4$.			
0,5	369,2	374,6	−1,4	0,0224	0,0224
	435,2	442,0	−1,5		
1	678,1	686,4	−1,2	0,0215	0,0214
	794,9	804,0	−1,1		
		$KCl + \frac{1}{2} Na_2SO_4$.			
0,5	370,9	380,0	−2,4	0,0222	0,0225
	436,9	446,7	−2,2		
1	677,9	697,2	−2,8	0,0215	0,0218
	794,4	815,1	−2,6		
2	1183,6	1249,3	−5,3	0,0217	0,0219
	1389,0	1455,1	−4,6		

Aus den vorhergehenden Zahlen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Bei zwei Salzen mit gleichen Basen oder Säuren weicht innerhalb der beobachteten Concentrationsgrade das Leitungsvermögen des Gemisches wenig vom arithmetischen Mittel ab; aber immer ist die Abweichung negativ. Man kann daher den Satz aufstellen: „Bis zu mässiger Concentration ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches merklich gleich dem arithmetischen Mittel aus denen der einzelnen Salze.“

Dieser Satz findet seine Bestätigung durch Bender[1])

1) Bender, Wied. Ann. 22. p. 179. 1884.

in seinen „Studien über Salzlösungen." Er findet für das Gemisch KCl + NaCl für die Molecülzahl $m = 0{,}5$ und $m = 1$ genau das arithmetische Mittel; ja selbst bei den höheren Molecülzahlen $m = 2$, 3 und 4, bei denen man ja eine Depression unter das arithmetische Mittel nach den vorausgegangenen Erörterungen erwarten muss, ist die Abweichung doch nur im höchsten Fall $2^1/_2$ Proc., sodass man in der Praxis das Gesetz bis zu hoher Concentration ausdehnen darf.

Die anderen beiden Gemische $NaCl + \frac{1}{2}K_2SO_4$ und $KCl + \frac{1}{2}Na_2SO_4$ sind Beispiele von solchen Gemischen, die sich umsetzen können. Zunächst fällt an diesen zwei Gemischen auf, dass ihr Leitungsvermögen merklich identisch ist. Man ist daher wohl berechtigt, vom Standpunkte des electrischen Leitungsvermögens aus den folgenden Schluss zu ziehen:

„Zwei Lösungen, von denen in der einen das Salzgemisch $AB + A_1B_1$, in der anderen das Gemisch $AB_1 + A_1B$ aufgelöst ist, sind identisch." Zu ganz denselben Resultaten kam auf anderem Wege Ostwald.[1]) Aus seinen Versuchen geht hervor, dass die Reihenfolge, in der die Stoffe gemischt werden, auf die Beschaffenheit der entstehenden Lösung keinen Einfluss hat, weil man immer dasselbe Volumen enthält, ob man z. B. $K_2SO_4 + H_2N_2O_6$ oder $H_2SO_4 + K_2N_2O_6$ zur Auflösung bringt.

Ebenso Rüdorff. Derselbe hat durch Beobachtung der Gefrierpunktserniedrigung untersucht, ob vom Sättigungspunkt weit entfernte Lösungen von Gemischen, die sich umsetzen können, z. B. $KNO_3 + NH_4Cl$ oder $KCl + (NH_4)NO_3$ identisch sind. Er fand, dass durch beide der Gefrierpunkt um gleichviel erniedrigt wurde.

Wenn auch durch diese Versuche die Identität solcher Lösungen ausser Zweifel gestellt ist, so bleibt doch noch die Frage eine offene, welche von den zwei Salzen sich in

1) Ostwald, Pogg. Ann. Ergbd. **8.** p. 154. 1878. Siehe auch Lothar Meyer p. 492.

2) Rüdorff, Pogg. Ann. **148.** p. 574. 1873.

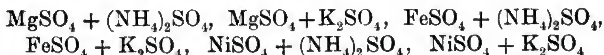
der Lösung befinden, oder ob gar alle vier möglichen Salze sich gebildet haben. Für diese letztere Annahme möchte der Umstand sprechen, dass in unseren Versuchen das arithmetische Mittel weder in dem einen, noch in dem anderen Falle genau zutrifft. Doch ist die Abweichung vom arithmetischen Mittel beim Gemische $NaCl + \frac{1}{2}K_2SO_4$ noch ziemlich gering, sodass man annehmen darf, dass diese zwei Salze in überwiegender Menge vorhanden sind.

Das Gemisch $KCl + \frac{1}{2}Na_2SO_4$ hat aber eine tiefer greifende Zersetzung erlitten, was aus der grösseren Depression bei höherer Concentration hervorgeht. Dass aber keine vollständige Umsetzung zu $NaCl + \frac{1}{2}K_2SO_4$ eingetreten ist, leuchtet schon daraus ein, weil sonst für die Molecülzahl 2 eine weit grössere Quantität K_2SO_4 gelöst wäre, als überhaupt bei der vorhandenen Wassermenge möglich ist; und doch blieb die Lösung beim Mischen ganz klar, und fand nicht die mindeste Ausscheidung von Salz statt. Man wird daher annehmen dürfen, dass bei der Mischung von zwei Salzen mit verschiedenen Basen und Säuren sich alle vier möglichen Salze bilden, in weitaus grösster Menge aber das eine Paar. Das Leitungsvermögen des Gemisches ist nicht sehr entfernt vom arithmetischen Mittel der Leitungsfähigkeiten dieses Paares. Umgekehrt kann die Untersuchung des Leitungsvermögens zur Bestimmung der zwei Salze dienen, die hauptsächlich in Lösung sind. Es wird dies Paar sein, dessen arithmetisches Mittel dem Leitungsvermögen des Gemisches am nächsten kommt.

III. Das Leitungsvermögen von Doppelsalzen.

8. Tabellarische Uebersicht.

Nachdem wir das Verhältniss der Gemische zu den einzelnen Componenten kennen gelernt haben, soll dieselbe Untersuchung für mehrere Doppelsalze durchgeführt werden. Zur Untersuchung kamen die Doppelsalze:



$MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $MgSO_4 + K_2SO_4$, $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4$,
$FeSO_4 + K_2SO_4$, $NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$, $NiSO_4 + K_2SO_4$

und solche Gemische, in denen sich diese Doppelsalze bilden konnten. Von der Herstellung der Doppelsalze des Mangansulfats wurde abgesehen, weil keine neue Erscheinung zu hoffen war.

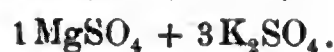
In den folgenden Tabellen haben die Columnen dieselbe Bedeutung, wie früher; auch gilt alles vorher Gesagte.

$MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4$.

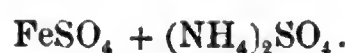
m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	432,7 509,2	450,1 527,7	−3,8 −3,5	0,0221	0,0220
1,5	582,3 681,8	615,1 720,5	−5,3 −5,3	0,0214	0,0220
2	707,9 829,6	760,0 884,5	−6,8 −6,5	0,0216	0,0219
2,5	808,5 944,6	881,8 1029,9	−8,3 −8,3	0,0211	0,0222
		$3MgSO_4 + 1(NH_4)_2SO_4$.			
1	347,3 409,8	360,2 424,1	−3,6 −3,1	0,0225	0,0226
1,5	456,6 540,4	481,8 567,0	−5,2 −4,7	0,0227	0,0227
2	541,7 640,3	581,8 683,6	−7,0 −6,3	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	659,8 777,4	−8,7 −8,1	0,0230	0,0235
		$MgSO_4 + K_2SO_4$.			
0,5	259,2 305,7	267,0 314,5	−2,7 −2,8	0,0221	0,0224
1	450,9 529,0	472,1 554,0	−4,5 −4,5	0,0216	0,0220
		$1MgSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$.			
1	526,4 616,0	539,8 631,3	−2,5 −2,4	0,0213	0,0215
1,5	723,3 845,6	748,5 874,0	−3,4 −3,2	0,0211	0,0213
2	898,2 1047,5	938,0 1091,2	−4,2 −4,0	0,0208	0,0209
2,5	1045,5 1221,1	1103,7 1282,7	−5,2 −4,9	0,0209	0,0210


3 $MgSO_4$ + 1 K_2SO_4.

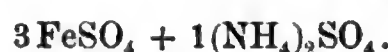
m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	210,7	215,9	− 2,4	0,0221	0,0227
	247,9	254,9	− 2,7		
1	355,8	371,5	− 4,3	0,0224	0,0225
	419,4	437,3	− 4,1		


1 $MgSO_4$ + 3 K_2SO_4.

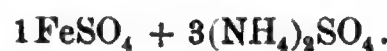
0,5	312,3	317,9	− 1,8	0,0218	0,0222
	366,8	374,2	− 2,0		
1	557,6	572,8	− 2,7	0,0212	0,0216
	652,1	670,7	− 2,8		


$FeSO_4$ + $(NH_4)_2SO_4$.

0,5	242,4	249,0	− 2,7	0,0220	0,0216
	285,1	292,0	− 2,3		
1	418,8	437,9	− 4,4	0,0213	0,0212
	490,0	516,3	− 4,9		
2	678,3	738,3	− 8,2	0,0214	0,0212
	794,1	860,8	− 7,7		
3	871,7	979,5	−11,0	0,0211	0,0213
	1018,6	1138,3	−10,5		
	1279,6 bei 40° C.	1417,2	− 9,5		


3 $FeSO_4$ + 1 $(NH_4)_2SO_4$.

0,5	192,3	196,9	− 2,3	0,0217	0,0217
	225,8	230,9	− 2,2		
1	324,7	339,7	− 4,4	0,0218	0,0213
	381,3	397,5	− 4,1		
2	508,1	552,0	− 8,0	0,0219	0,0218
	597,0	645,6	− 7,5		
3	623,2	705,9	−11,8	0,0233	0,0222
	739,2	825,1	−10,4		


1 $FeSO_4$ + 3 $(NH_4)_2SO_4$.

0,5	296,9	301,3	− 1,4	0,0216	0,0215
	348,1	353,0	− 1,4		
1	522,3	535,9	− 2,6	0,0212	0,0210
	610,8	625,2	− 2,3		
2	880,6	925,5	− 4,8	0,0207	0,0207
	1026,2	1075,8	− 4,6		
3	1172,3	1253,3	− 6,9	0,0202	0,0204
	1361,7	1452,0	− 6,2		

$FeSO_4 + K_2SO_4$.

m	$18^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
0,5	245,7 288,8	254,3 298,6	−3,4 −3,3	0,0219	0,0218
1	426,2 501,0	457,2 531,9	−6,4 −5,8	0,0216	0,0209
		$3 FeSO_4 + 1 K_2SO_4$.			
0,5	192,6 226,0	199,5 234,4	−4,4 −3,2	0,0222	0,0218
1	327,4 383,7	349,4 407,7	−6,3 −5,9	0,0215	0,0213
		$1 FeSO_4 + 3 K_2SO_4$.			
0,5	303,8 356,2	309,2 363,0	−1,8 −1,9	0,0216	0,0218
1	541,9 635,4	564,8 656,1	−4,1 −3,2	0,0214	0,0204
		$NiSO_4 + K_2SO_4$.			
0,5	246,4 290,5	256,2 301,6	−3,8 −3,7	0,0224	0,0225
1	424,4 501,5	455,6 533,4	−6,8 −6,0	0,0227	0,0214
		$NiSO_4 + (NH_4)_2SO_4$.			
0,5	241,9 285,5	248,9 293,4	−2,8 −2,7	0,0225	0,0226
1	416,7 491,6	440,7 516,5	−5,4 −4,8	0,0225	0,0219

9. Discussion der Resultate.

Vor allem fällt bei den Doppelsalzen und denjenigen Gemischen, in welchen sich Doppelsalze bilden können, der Umstand auf, dass das Leitungsvermögen ziemlich vom arithmetischen Mittel abweicht. Von unscheinbarem Anfange ausgehend, steigt bei höherer Concentration die Depression auf 11 bis fast 12 Proc. Zwar war auch das Leitungsvermögen der Gemische nicht genau das arithmetische Mittel, aber die Abweichung hielt sich selbst bei hoher Concentration in bescheidenen Grenzen. (Man sehe § 7). Hierin liegt eben der charakteristische Unterschied zwischen Ge-

mischen und Doppelsalzen, sogar solchen Doppelsalzen, die man, wie die oben behandelten, für gänzlich dissociirt hält. Noch augenfälliger wird dieses Verhalten bei solchen Doppelsalzen, die völlig oder zum grössten Theil in Lösung bestehen, was wir an einem Beispiele zeigen werden.

Dieser charakteristische Unterschied kann nur in dem chemischen Verhalten der Stoffe begründet sein, und es liegt die Annahme nahe, dass sich in der Lösung „theilweise“ Doppelsalze bilden. Gerade wie auch bei den Gemischen und einfachen Salzen bei höherer Concentration sich Molecomplexe bilden können, so kann dies um so mehr von den Doppelsalzen in Lösung vorausgesetzt werden, die an und für sich schon Neigung dazu haben. Durch die Annahme von theilweiser Doppelsalzbildung ist auch die Depression unter das arithmetische Mittel physikalisch leicht erklärt. Freilich muss man noch die Hypothese annehmen, dass die Doppelsalze electrolytisch sich wie ein Molecül verhalten dann aber würde die Lösung schon deswegen schlechter leiten, weil sich weniger electrochemische Molecüle in derselben befinden, wozu noch wahrscheinlich eine geringere Beweglichkeit des Doppelsalzmolecüles kommen dürfte. Umgekehrt kann auch der Umstand, dass bei allen unseren Gemischen und Doppelsalzen ohne Ausnahme eine Depression unter das arithmetische Mittel stattfand, als Grund für die Einführung obengenannter Hypothese gelten.

Dass aber die Bildung des Doppelsalzes nur eine theilweise und nicht vollständige sein kann, lässt sich daraus schliessen, dass die Depression mit der Molecülzahl veränderlich, ihr im allgemeinen „proportional“ ist. Ferner müsste man auch bei vollständiger Doppelsalzbildung eine noch viel grössere Depression erwarten. Dies sieht man ganz deutlich bei dem Doppelsalz $CdJ_2 + 2KJ$. Dieses Doppelsalz ist nach Hittorf bei höherer Concentration gar nicht zersetzt. Bei fortschreitender Verdünnung aber zerfällt es immer mehr und mehr in seine Bestandtheile. Dieses Doppelsalz hat Grotrian[1]) in seiner Schrift: „Das electrische

1) Grotrian, Wied. Ann. 18. p. 177. 1883.

Leitungsvermögen einiger Cadmium- und Quecksilbersalze in wässerigen Lösungen", untersucht.

Es sollen nun seine Zahlen zu einer ähnlichen Tabelle wie früher zusammengestellt werden, wobei für das Leitungsvermögen des CdJ_2 die Zahlen von Grotrian, für JK die Zahlen von Kohlrausch benutzt werden. Da Grotrian bei der Berechnung der Molecülzahlen das Doppelsalz für ein Molecül ansieht, so müssen seine Molecülzahlen m verdoppelt werden, um mit unseren Verhältnissen verglichen werden zu können.

$\frac{1}{2} K_2CdJ_4$.

m	$10^8 k_{18}$	Mittel	Abweichung in %
0,5	228	291	−21,6
1	415	559	−25,9
2	758	1059	−28,4
3	1070	1484	−27,9
4	1341	1830 [1]	−26,7

Man sieht aus diesen Zahlen, dass bei einem Doppelsalze, das sich unzersetzt löst, resp. sich schon in der Lösung bildet, eine ganz bedeutend stärkere Depression unter das arithmetische Mittel beobachtet wird. Es kann daher bei unseren Doppelsalzen nur von einer geringen Bildung derselben die Rede sein. Bei dem K_2CdJ_4 sehen wir, dass bei höherer Concentration die Depression ungefähr constant ist und dann bei weiterer Verdünnung abnimmt. Dies lässt sich dahin deuten, dass dieses Doppelsalz bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung vollständig als solches besteht und erst bei weiterer Verdünnung mehr und mehr zerfällt. In ganz verdünnten Lösungen wird daher vollkommene Dissociation eintreten. In der That berechnet auch Grotrian das moleculare Leitungsvermögen des K_2CdJ_4 nahezu als die Summe der molecularen Leitungsfähigkeiten von KJ und $\frac{1}{2}CdJ_2$.

Dasselbe ist auch der Fall für die Alaune, was Freund[2])

1) Diese Zahl ist näherungsweise interpolirt.

2) Freund, Wied. Ann. 7. p. 64. 1879.

aus den Bestimmungen von Svenson[1]) über die Alaune berechnet. Aus Svenson's Versuchen: „Ueber die electrische Leitungsfähigkeit bei einigen Electrolyten" ersieht man, dass auch die Alaune bedeutend schlechter leiten, als wie man aus den einzelnen Salzen berechnet. Zur Aufstellung analoger Tabellen sind die Angaben von Svenson nicht geeignet; denn für die Alaune und ihre Componenten sind keine gemeinsamen Procentzahlen angegeben. Auch fehlen die specifischen Gewichte, sodass auch nicht die Molecülzahlen bestimmt werden konnten.

10. Die Leitungsfähigkeiten bei höherer Temperatur.

Wie die Leitungsfähigkeiten bei 18° C. wurden auch die für 26° C. mit dem arithmetischen Mittel verglichen. Für weitaus die meisten Zahlen fand sich, dass die Depression etwas kleiner oder gleich ist der für 18° C. Doch sind auch einige Zahlen da, wo die Depression grösser ist. Allein, da es sich in beiden Fällen nur um sehr geringe Unterschiede handelt, so wäre es mehr wie gewagt, einen Schluss daraus ziehen zu wollen. Es wurde daher in einem Falle bei der dreimolecülhaltigen Lösung von Eisen-Ammoniumsulfat das Leitungsvermögen bei einer höheren Temperatur, bei 40° C. untersucht[2]), und da fand sich nun wirklich die Depression nur 9,5 Proc., während sie bei 18° C. 11 Proc. betrug. Es scheint daher nicht ungerechtfertigt, zu glauben, dass die Zufuhr von Wärme die Dissociation vermehre. Es ist dies auch aus mechanischen Gründen sehr plausibel. Denn durch die Zufuhr von Wärme wird die lebendige Kraft der Molecüle erhöht, sodass dieselben bei den Doppelsalzen grössere Amplituden erreichen, wie vorher. Sind nun diese Molecüle in ihrer äussersten Lage angekommen, und ist daher ihre Anziehungskraft mehr geschwächt, als sonst, so wird es öfter und leichter vorkommen, dass die umgebenden Molecüle durch ihre Anziehungskraft die Entfernung vollends so weit ver-

1) Svenson, Beibl. 2. p. 46. 1878.

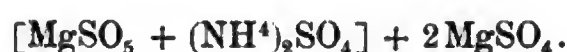
2) Man vergleiche die folgenden Ausführungen mit dem Aufsatz von Clausius: Pogg. Ann. 101. p. 338. 1857.

grössern, dass vollständige Trennung eintritt. Das ist eben der Zustand der Dissociation.

Was die Temperaturcoëfficienten betrifft, so schwanken sie um das arithmetische Mittel herum, ohne dass ein allgemeines Gesetz ersichtlich wäre. Dieselben sind eine verwickeltere Function als das Leitungsvermögen. Ist z. B. das Leitungsvermögen eines Gemisches bei 18 und 26° C. genau das arithmetische Mittel aus denen seiner Componenten, so ist es der Temperaturcoëfficient im allgemeinen nicht. Nur dann wird es der Fall sein, wenn entweder die Leitungsfähigkeiten oder die Temperaturcoëfficienten einander ziemlich gleich sind. Es sollen daher keine weiteren Erörterungen daran geknüpft werden.

11. Gemische von Doppelsalzen und einfachen Salzen.

Unter den Tabellen für Doppelsalze wurden einige Gemische aufgeführt, in denen die Körper nicht nach äquivalenten Verhältnissen gemischt sind und daher auch als Gemische aus Doppelsalzen und einfachen Salzen angesehen werden können. Sind unsere Voraussetzungen richtig, so dürfen die Leitungsfähigkeiten dieser Gemische nicht viel vom arithmetischen Mittel abweichen, wenn man die Leitungsfähigkeiten des Doppelsalzes einführt. Unter dieser Annahme entstehen die folgenden, den früheren analogen Tabellen.


$[MgSO_5 + (NH^4)_2SO_4] + 2MgSO_4$.

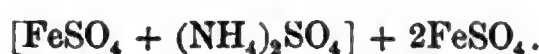
m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	347,3 409,8	351,6 414,9	−1,2 −1,2	0,0225	0,0225
1,5	456,6 540,4	465,4 547,7	−1,9 −1,3	0,0227	0,0224
2	541,7 640,3	555,7 659,7	−2,5 −2,9	0,0228	0,0228
2,5	602,2 712,9	623,7 734,4	−3,4 −2,9	0,0230	0,0229


$[MgSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2(NH_4)_2SO_4$.

m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{18}}$	Mittel
1	526,4 616,0	531,2 622,0	−0,9 −0,9	0,0213	0,0215
1,5	723,3 845,6	732,0 854,5	−1,2 −1,0	0,0211	0,0210
2	898,2 1047,5	912,1 1062,4	−1,5 −1,4	0,0208	0,0208
2,5	1045,5 1221,1	1067,0 1240,0	−2,0 −1,3	0,0209	0,0204


$[FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2(NH_4)_2SO_4$.

0,5	296,9 348,1	297,8 349,1	−0,3 −0,3	0,0216	0,0214
1	522,1 610,8	526,4 614,5	−0,8 −0,6	0,0212	0,0210
2	880,6 1026 2	895,4 1042,6	−1,7 −1,6	0,0207	0,0207
3	1172,3 1361,7	1199,4 1392,1	−2,3 −2,2	0,0202	0,0203


$[FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4] + 2FeSO_4$.

0,5	192,3 225,8	193,5 227,5	−0,6 −0,7	0,0217	0,0219
1	324,7 381,3	330,2 386,8	−1,7 −1,4	0,0218	0,0216
2	508,1 597,0	521,8 612,3	−2,6 −2,5	0,0219	0,0219
3	623,2 739,2	651,6 765,1	−4,4 −3,4	0,0233	0,0228


$[MgSO_4 + K_2SO_4] + 2MgSO_4$.

0,5	210,7 247,9	212,1 250,4	−0,7 −1,0	0,0221	0,0225
1	355,8 419,4	360,4 424,6	−1,3 −1,2	0,0224	0,0223


$[MgSO_4 + K_2SO_4] + 2K_2SO_4$.

0,5	312,3 366,8	314,0 369,8	−0,5 −0,8	0,0218	0,0220
1	557,6 652,1	562,1 658,1	−0,8 −0,9	0,0212	0,0213


$[FeSO_4 + K_2SO_4] + 2K_2SO_4$.

m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{14}}$	Mittel
0,5	303,8	304,9	−0,4	0,0216	0,0218
	356,2	358,1	−0,5		
1	541,9	549,7	−1,4	0,0214	0,0205
	635,4	640,6	−0,8		


$[FeSO_4 + K_2SO_4] + 2FeSO_4$.

m	$10^8 k$ bei 18 u. 26° C.	Mittel	Abweich. in %	$\frac{\Delta k_{22}}{k_{14}}$	Mittel
0,5	192,6	195,1	−1,3	0,0222	0,0219
	226,0	229,2	−1,4		
1	327,4	334,2	−2,0	0,0215	0,0217
	383,7	392,3	−2,2		

Wie man sieht, sind die Zahlen, mit Ausnahme eines einzigen Falles, nicht zu sehr vom arithmetischen Mittel abweichend, und man kann unsere Annahme für bestätigt halten. Aber auch hier sind alle Abweichungen negativ. Doch liegt auch nichts im Wege, anzunehmen, dass sich das Doppelsalz etwas leichter bilden kann, wenn das Molecül des einen Salzes von mehreren des anderen umgeben ist. Wenigstens hat es fast den Anschein, dass sich dann etwas mehr Doppelsalz bildet, wenn das Salz mit zweiwerthiger Basis im Ueberschuss vorhanden ist. Aehnlich bildet sich z. B. bei dem Gemisch $KNO_3 + H_2SO_4$ umsomehr K_2SO_4, je mehr H_2SO_4 im Ueberschuss zur Wirkung kommen kann.[1])

12. Schlusszusammenstellung.

Aus der vorliegenden Arbeit dürfte Folgendes hervorgehen:

1. Sind in einer Lösung zwei Salze vorhanden, die sich durch doppelte Wahlverwandtschaft entweder zersetzen mögen oder nicht, so ist die Leitungsfähigkeit des Gemisches in verdünnteren Lösungen nahezu das arithmetische Mittel der Leitungsfähigkeiten der Salze, deren Existenz in der Lösung am wahrscheinlichsten ist.

2. Umgekehrt lässt sich aus der Leitungsfähigkeit des

1) Man vergleiche Lothar Meyer: „Die modernen Theorien der Chemie". 4. Aufl. p. 480. 1883.

Gemisches auf die zwei Salze schliessen, die sich hauptsächlich in der Lösung befinden.

3. Das Leitungsvermögen der untersuchten Doppelsalze ist in verdünnten Lösungen merklich das arithmetische Mittel, aber immer noch etwas kleiner, in concentrirteren kleiner als dasselbe. Die Depression ist ungefähr der Molecülzahl proportional.

4. Die Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen vollkommen, in concentrirten mehr oder weniger zersetzt. Jedenfalls steigt die Zersetzung mit der Verdünnung.

5. Zufuhr von Wärme begünstigt die Dissociation.

Würzburg, Physikalisches Laboratorium 1885.

III. *Ueber die galvanische Polarisation des Bleies; von F. Streintz und E. Aulinger.*

(Hierzu Taf. II Fig. 6.)

Die Frage, welchen Antheil jede einzelne Platte eines Secundärelementes an der Bildung und dem Verlaufe des Polarisationsstromes nimmt, ist noch nicht vollständig beantwortet, obwohl ihre Beantwortung für die Construction dieser Elemente massgebend ist und darüber entscheidet, ob beide Platten aus Blei zu bilden seien, oder ob nicht etwa die negative besser durch ein anderes Metall zu ersetzen wäre. So hat Böttcher, veranlasst durch die Erwägung, dass Zink in Schwefelsäure verbunden mit Blei ein inconstantes Element von ungefähr 0,5 Volt liefert, den Vorschlag gemacht, die negative Platte statt aus Blei aus Zink zu bilden, weil sich dann die Potentialdifferenz des Secundärelementes um die Potentialdifferenz des inconstanten Elementes vergrössert.

Ein derartiges Element hat aber den Nachtheil, dass das Zink in der Verbindung mit dem superoxydirten Blei sehr stark angegriffen wird. Der grosse Verbrauch von Zink macht das Element kostspielig und hat ferner die rasche Umsetzung der besser leitenden Schwefelsäure in das schlechter leitende Zinksulfat im Gefolge.

Es handelte sich vor allem darum, eine Methode aufzufinden, welche gestattet, jede der im Secundärelemente wirksamen Platten getrennt mit einer neutralen Platte zu vergleichen. Die von Fuchs angegebene Methode ist leider nur dann zu verwenden, wenn das Potentialgefälle in der unmittelbaren Umgebung der zu untersuchenden Platte ein geringes ist. Denn nur dann ist der Einfluss, welcher nach dem Ohm'schen Gesetze durch das Gefälle von der abgeleiteten Platte zu der unmittelbar an derselben anliegenden Schicht der electrolytischen Flüssigkeit verursacht wird, zu vernachlässigen. Solange man es also mit Fällen zu thun hat, bei denen die von der polarisirenden Kette herrührende electromotorische Kraft nur um geringes grösser ist, als die an den Electroden erzeugte Potentialdifferenz, wird man die Methode unbedenklich anwenden können.

Wir haben nur wenige Versuche nach derselben angestellt, nur um zu erkennen, welchen Beitrag der an der negativen Electrode abgeschiedene Wasserstoff zur Grösse der Polarisation liefert. Einer von uns hat nachgewiesen[1]), dass die sogenannte Wasserstoffpolarisation von der „Natur“ der Electrode abhängig sei, dass, wenn dieselbe beispielsweise für Platin 100 gesetzt wird, sie für Aluminium nur 60, für Gold hingegen 110 betrage. Desgleichen hängt der Verlauf dieser Polarisation vom Metalle der Electrode ab. So bewahren die Wasserstoff occludirenden Metalle den grösseren Theil ihrer Polarisation auch nach Aufhören des polarisirenden Stromes durch längere Zeit, während andere Metalle, wie Aluminium, jede Spur von Polarisation kurz nach Unterbrechung desselben verlieren.

Die Bleiplatten befanden sich in einem Gefäss, welches mit verdünnter Schwefelsäure im Volumverhältnisse 1:10 gefüllt war. Das Gefäss communicirte durch einen Capillarheber mit einem anderen, das mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt war und eine amalgamirte Zinkplatte enthält.

Die Potentialdifferenz zwischen Zink und gewöhnlichem an der Luft gelegenen Blei in den erwähnten Flüssigkeiten

1) F. Streintz, Wied. Ann. 17. p. 841. 1882.

ergab sich zu 0,75—0,77 Volt; wurde jedoch die Oberfläche des Bleies von Oxyd sorgfältig gereinigt, was durch Schaben mit einem Messer erfolgte, so zeigte sich der kleinere Werth von 0,45 Volt. Es hat also die Oxydschicht die Potentialdifferenz bedeutend erhöht.

Als Vergleichselement wurde hier und im Folgenden ein von von Ettingshausen hergestelltes Clark-Element gewählt, dessen electromotorische Kraft bei 15,5° C. 1,433 Volt beträgt.[1])

Die polarisirende Kette bestand aus dem oben angegebenen Grunde aus nur drei Daniell-Elementen; ausserdem war dem Capillarheber eine ⌐‾‾‾|__-Form gegeben, sodass das rechte Ende desselben gegen die zu untersuchende Bleiplatte, welche federnd aufgehängt war, presste.

Nun wurde der polarisirende Strom geschlossen, die Bleiplatte, an welcher der Wasserstoff abgeschieden wurde, mit dem einen Quadrantenpaare des Edelmann'schen Electrometers und mit der Erde, die Zinkplatte mit dem anderen Quadrantenpaare verbunden.

Eine halbe Stunde nach Schliessung der Kette ergab sich für Zn|Pb + H eine Potentialdifferenz von —0,26 Volt, welche sich in einer weiteren Stunde auf 0,29 vergrösserte, um von da ziemlich ungeändert zu bleiben. In demselben Augenblicke aber, als die Kette geöffnet wurde, zeigte das Electrometer + 0,45 Volt an; dieser Werth blieb längere Zeit ungeändert und erhöhte sich erst nach einer grösseren Zahl von Stunden auf 0,75. Der Vorgang spielte sich mit einer auf diesem Gebiete seltenen Regelmässigkeit ab und erklärt sich durch die Annahme, dass der am Blei durch Electrolyse abgeschiedene Wasserstoff nur so lange eine Polarisation, welche sich im Vergleiche zu metallischem Blei zu 0,45 + 0,29 = 0,74 Volt bestimmt, liefert, als er durch neu hinzutretenden ersetzt wird; sobald aber die Entwickelung von neuem Wasserstoff sistirt wird, hört die Polarisation auf, und die Bleiplatte verhält sich wie eine auf mechanischem Wege von Oxyd gereinigte. Im Secundärelemente besteht

1) v. Ettingshausen, Centralbl. f. Electrotechn. 6. p. 714. 1884. Beibl. 8. p. 862.

somit der Einfluss des Wasserstoffes einzig in der Desoxydation der Bleiplatte, nicht aber in einer wenn auch nur vorübergehenden Vergrösserung der electromotorischen Kraft des Elementes.

Nachdem wir dieses Resultat gewonnen hatten, verliessen wir die Fuchs'sche Methode und stellten die weiteren Versuche in nachstehend beschriebener Weise an.

Die eine der Bleiplatten Fig. 6 stand mit dem positiven Pole der Kette und gleichzeitig mit dem zum Galvanometer führenden Drahte in Verbindung, während von der zweiten Bleiplatte ein Draht zu einem Metallhebel *B* führte, dessen Enden abwechselnd in je eins der beiden Quecksilbernäpfchen *q* eingesenkt werden konnten; eines dieser Näpfchen war mit dem Zinkpole der Kette verbunden, das andere stellte die Verbindung mit dem Galvanometer her. Im Galvanometerkreise war eine Unterbrechungsvorrichtung in der Weise eingeschaltet, dass die eine der Zinken einer electromagnetisch angeregten Stimmgabel *S* von 64 Schwingungen bei jedem Niedergange eine Platinspitze in ein Quecksilbernäpfchen *z* tauchen liess, wodurch die Schliessung des Galvanometerkreises hergestellt wurde. Von dieser Unterbrechungsstelle weg verzweigte sich der Leitungskreis, und zwar wurde in dem einen Kreise ein kurzer Schluss hergestellt, während sich in dem anderen Kreise ein aperiodisches Galvanometer von Siemens und ein Widerstandsetalon von 10000 Q.-E. befand.

Ferner communicirte die Polarisationszelle durch ein mit destillirtem Wasser gefülltes und an den beiden Enden mit Pergament verschlossenes Glasrohr mit dem die Zinkvitriollösung und amalgamirte Zinkplatte enthaltenden Gefässe. Zinkplatte und ein Quadrantenpaar des Electrometers waren mit der Erde verbunden. Nun führte von jeder Bleiplatte je ein Draht zu einem vorzüglich isolirten Quecksilbernäpfchen q', und ein gleich isolirter Metallhebel *C* konnte abwechselnd in eins derselben getaucht werden. Von diesem Hebel aus wurde die Verbindung mit dem anderen Quadrantenpaare hergestellt. Die zweite Zinke der Stimmgabel stellte bei z' eine der früher erwähnten analoge Unterbrechung

her; ausserdem befand sich in diesem Theile der Leitung eine Vorrichtung *K*, die es gestattete, auch das andere Quadrantenpaar zur Erde abzuleiten und so die jeweiligen Potentialdifferenzen aus den ersten Ausschlägen am Electrometer zu beobachten.

Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt: Nachdem die Bleiplatten eine bestimmte Zeit hindurch von der Kette geladen worden waren, wurde der Hebel *B* umgelegt, und damit der Polarisationsstrom bei sehr kleinem Widerstande in der durch die Schwingungszahl der Stimmgabel gegebenen raschen Folge geschlossen und geöffnet. Die Näpfchen *z* und *z'* konnten mittelst Schrauben vertical verschoben werden und waren so justirt, dass, wenn die eine Platinspitze in das ihr zugehörige Näpfchen tauchte, die andere gerade ausser Berührung mit dem ihren getreten war. Je nachdem der Hebel *C* gestellt war, konnte die eine oder die andere der Bleiplatten während der Dauer des Polarisationsstromes am Electrometer geprüft werden. Durch die Schwingungen der Stimmgabel war allerdings das Electrometer bald in Verbindung mit der Bleiplatte, bald, und zwar wenn der Polarisationsstrom durch das Galvanometer floss, isolirt. Es war deshalb nothwendig, das Electrometer vorher zu aichen, d. h. die Potentialdifferenz einer Anzahl von bekannten galvanischen Elementen dadurch zu bestimmen, dass man nach Ableitung des einen Poles derselben zur Erde den anderen mit dem in *z'* tauchenden Drahte verband. Dabei zeigte es sich, wie zu erwarten stand, dass die Ausschläge zwar etwas kleiner ausfielen, als wenn man die Pole in ununterbrochener Verbindung mit dem Quadrantenpaare belassen hätte, dass aber die Verhältnisse der Potentialdifferenzen ungeändert blieben. Es war also nur nothwendig, das Vergleichselement bei *C* einzuschalten, um die richtigen Werthe zu erhalten. Bei dieser Schaltung gab das Element einen Ausschlag von ungefähr 100 Theilstrichen am Electrometer, welches mithin unter Berücksichtigung, dass Zehntel von Theilstreifen noch mit genügender Schärfe zu schätzen waren, die erforderliche Empfindlichkeit besass.

Was die in Untersuchung gezogenen Bleiplatten anbe-

langt, so bemerken wir, dass wir dieselben erst in grösseren Stücken nach Planté'scher Angabe sorgfältig formirten, um sie dann in kleinen Stücken von 3,5 cm Länge und 2,5 cm Breite mit der Leitung zu verbinden.

Wir theilen nun einige der gewonnenen Resultate mit. Tab. I enthält in der ersten Columne die Zeit ausgedrückt in Minuten, welche nach der Trennung der polarisirenden Kette von dem Voltameter verflossen ist. Die darauffolgenden vier Columnen, welche mit $e = \mathrm{Zn} \mid \mathrm{Pb} + \mathrm{H}$ überschrieben sind, geben die Potentialdifferenzen zwischen Zink in concentrirter Sulfatlösung und dem mit Wasserstoff bedeckten Blei in Schwefelsäure an. Die weiteren vier Columnen endlich, welche mit J überschrieben sind, bezeichnen die in Scalentheilen des Galvanometers ausgedrückten Stromintensitäten, und zwar sind die in den Columnen I, resp. II u. s. w. angegebenen Werthe für J den in den Columnen I, resp. II u. s. w. gleichzeitig gefundenen Werthen für e zugehörig. Jede der Beobachtungsreihen I, II u. s. w. wurde dadurch gefunden, dass eine polarisirende Kette von vier Daniell-Elementen durch 30 Minuten mit den formirten Bleiplatten des Voltameters in Verbindung stand und dann durch einen und denselben geringen Widerstand vollständig entladen wurde.

Aus der Tabelle ist ersichtlich: die electromotorische Kraft erhält fast augenblicklich einen Werth, welcher der Potentialdifferenz zwischen metallisch reinem Blei und Zink gleichkommt. Zur Zeit „0 min" — d. h. unmittelbar nach Unterbrechung des polarisirenden Stromes — findet man zumeist zwei Werthe für e eingetragen. Dieselben sind dadurch entstanden, dass das Electrometer bei der Verbindung im ersten Augenblicke keine oder nur eine geringe Veränderung der Ruhelage in dem einen oder anderen Sinne zeigte, um erst im nächsten Augenblicke die durch die zweite Zahl gegebene grössere Ladung anzunehmen. Dabei diente, wie schon erwähnt, jedesmal der erste Ausschlag als Maass für die Potentialdifferenz. Diese zuerst angegebenen Zahlen 0,00, $-$ 0,01 und $-$ 0,015 sind offenbar die nach Unterbrechung der primären Kette noch in den Polarisationsstrom ge-

retteten Reste der Wasserstoffpolarisation, welche sich nach der Fuchs'schen Methode zu — 0,29 ergeben hatte.

Tabelle I.

Zeit	*e* = Zn | Pb + H				*J*			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
min								
0	+0,00 +0,51	−0,01 +0,48	−0,015 +0,47	0,54	276,2	274,5	285,0	235,7
0,5	0,58	0,44	0,43	—	202,7	205,2	207,2	210,0
1,0	0,57	0,44	0,41	0,48	204,0	206,0	207,7	210,2
1,5	0,59	0,44	0,43	0,50	204,0	204,3	206,5	210,0
2,0	0,59	0,45	0,43	0,50	201,7	202,2	203,6	207,3
2,5	0,60	0,50	0,47	0,54	196,0	195,7	206,0	194,5
3,0	0,64	0,55	0,49	0,57	180,0	179,0	179,3	177,0
3,5	0,67	—	0,51	0,81	164,2	162,0	163,5	136,5
4,0	0,76	0,91	1,00	1,94	137,5	123,0	113,0	17,0
4,5	1,89	1,86	1,84	2,02	19,8	19,0	18,5	12,5
5,0	1,97	—	1,94	2,08	15,8	14,5	14,3	11,2
5,5	2,03	1,96	1,99	—	12,3	12,2	12,5	10,1
6,0	2,07	2,01	2,04	—	11,0	—	11,2	—
6,5	2,09	—	2,08	—	—	—	10,0	—
15,0	2,17	—	2,17	2,19	5,8	—	5,6	6,1

Tabelle II.

Zeit	*e* = Zn | Pb + H	*E* = Zn | Pb + O	*J*	
	I	II	I	II
min				
0	0,46	2,70	217,0	214,0
0,5	0,44	2,60	186,8	186,9
1,0	0,42	2,57	187,0	189,0
1,5	0,44	—	188,5	188,0
2,0	0,43	2,59	186,8	185,0
2,5	0,45	—	180,2	179,3
3,0	0,46	2,63	168,2	169,0
3,5	0,50	—	159,0	159,7
4,0	0,86	2,67	143,0	133,0
4,5	2,14	—	13,3	11,8
5,0	—	2,70	10,4	9,4

Tabelle III.

Zeit	*e* = Zn | Pb + H	*E* = Zn | Pb + O	*J*	
	I	II	I	II
min				
0	0,00 +0,44	2,71	211,6	211,5
0,5	—	2,60	184,3	185,6
1,0	0,44	—	184,3	185,2
1,5	0,44	2,63	184,6	185,8
2,0	—	—	180,6	184,0
2,5	0,45	2,62	168,6	172,2
3,0	—	—	160,8	166.1
3,5	0,86	2,64	139,3	116,5
4,0	1,80	2,66	12,0	10,5
4,5	—	—	8,5	8,9
5,0	2,10	2.65	7,0	8,0

Verfolgt man den Verlauf der Grösse *e*, so bemerkt man in den drei ersten Minuten ein langsames, in der vierten ein rascheres Ansteigen derselben; kurz darauf erreicht *e* sprungweise einen sehr hohen Werth, welcher sich in noch weiterem Verlaufe nur allmählich vergrössert. Die Grösse *J*

hingegen verringert sich, nachdem sie von ihrem hohen Anfangswerthe sofort einen beträchtlichen Theil eingebüsst, erst wenig, dann rascher, um endlich sprungweise auf einen geringen Rest herabzusinken. Diese Abnahme correspondirt genau mit der Zunahme von e, und der Eintritt des Sprunges deckt sich in beiden Grössen vollständig.

Die beiden Versuchsreihen in Tabelle II wurden mit einem anderen Bleiplattenpaare gewonnen. Zur Ladung diente ein von fünf Daniellelementen erzeugter Strom, welcher durch eine Stunde geschlossen war. Der Verlauf der Polarisationsströme kann, wie der Vergleich der Werthe von J in I und II ergibt, als identisch angesehen werden. Es sind mithin auch die Potentialdifferenzen beider Reihen direct vergleichbar. Die erste Reihe enthält den Verlauf von e; die zweite Reihe gibt den Verlauf von E, der Potentialdifferenz zwischen Zink und dem mit Superoxyd bedeckten Blei, an. Die Differenz $E - e$ ist die electromotorische Kraft des Bleiplattenpaares; sie sinkt innerhalb einer Zeit von fünf Minuten vom Anfangswerthe 2,24 Volt auf ungefähr 0,5 Volt herab. Es könnte vielleicht auffallen, dass die Entladung des formirten Bleiplattenpaares, besonders wenn berücksichtigt wird, dass der Polarisationsstrom abwechselnd geöffnet und geschlossen ist, in so kurzer Zeit vor sich geht. Wenn man aber bedenkt, dass die wirksame Fläche einer Bleiplatte kaum 9 qcm betrug, und dass der Entladungsstrom bei dem geringen Widerstand in der Leitung anfänglich sehr kräftig war, so wird ein Zweifel an der Vollständigkeit der Formirung nicht platzgreifen können.

Was das Verhalten von E anbelangt, so zeigt die Tabelle, dass sich diese Grösse im Gegensatze zu e nur wenig verändert. Sie sinkt in der ersten halben Minute um 0,1 Volt, unterliegt aber später keiner beträchtlichen Veränderung. Würde man daher E allein am Electrometer beobachten, so bliebe man über die Abnahme des Polarisationsstromes und insbesondere über den Augenblick der Erschöpfung desselben vollständig im Unklaren.

Zur Bestätigung des Gesagten dient auch Tabelle III. Als electrolysirende Kette wurden drei Bunsenelemente an-

gewendet. Die electromotorische Kraft des Bleiplattenpaares beträgt hier ursprünglich 2,27 Volt und sinkt nach fünf Minuten auf 0,55 Volt herunter.

Aus den mitgetheilten Versuchen geht hervor: Sowie die mit Superoxyd bedeckte Bleiplatte als die Trägerin der bedeutenden electromotorischen Kraft, so ist die mit Wasserstoff versehene Platte als die Urheberin des Verfalles derselben anzusehen. Nicht die Desoxydation der Superoxydplatte, sondern die Oxydation der metallischen Platte bewirkt die Entladung des Paares; während also der bei der Depolarisation ausgeschiedene Wasserstoff nicht hinreicht, das gesammte Superoxyd der einen Platte zu reduciren, genügt der entwickelte Sauerstoff, um das Metall der anderen Platte mit einer Schicht von Oxyd und wohl auch von Superoxyd zu bedecken. Denn nur durch diese letztere Annahme ist ein Erklärungsgrund für das bedeutende Anwachsen von e nach eingetretener Erschöpfung des Polarisationsstromes gefunden. Auch über den Beitrag, welchen die freien Gase zur electromotorischen Kraft eines Secundärelementes liefern, geben die Beobachtungen Aufschluss. Der Sauerstoff liefert einen Beitrag von 0,1 Volt, welcher schon nach einer halben Minute verschwunden ist. Der Wasserstoff scheint, nachdem er die gründliche Reinigung der Platte vollzogen, auch den Zweck zu erfüllen, den bei der Depolarisation sich bildenden Sauerstoff von dem Angriffe auf das Blei, so lange als sein Vorrath reicht, abzuhalten. Dafür spricht, dass e in den ersten Minuten entweder nur um ein Geringes ansteigt (Tab. I) oder bei reichlicherer Wasserstoffentwickelung vollständig unverändert bleibt (Tab. II und III). Von einer directen electromotorischen Thätigkeit des Wasserstoffes zeigen sich nur Spuren.

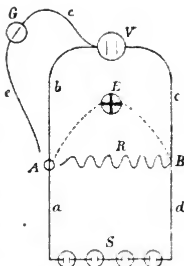
Phys. Inst. d. Univ. Graz.

IV. *Verfahren zur Bestimmung des Maximums der galvanischen Polarisation; von A. Föppl.*

Die Anwendung der Compensationsmethode zur Bestimmung der Polarisation, welche bei der Electrolyse einer Flüssigkeit an den Electroden auftritt, ist, wie bekannt, nicht einwandfrei. Man hat daher vielfach bei neueren Versuchen electrostatische Methoden vorgezogen.

Die einfachste Anordnung des Versuchs ist im letzteren Falle die, den polarisirenden Strom zu öffnen und hierauf die Electroden mit den Quadranten eines Electrometers zu verbinden. Da aber immerhin einige Zeit vergeht, bis die Nadel des Electrometers in der neuen Gleichgewichtslage zur Ruhe gekommen ist, und währenddessen die Polarisation rasch abnimmt, so können auch die hierbei gewonnenen Resultate nicht als die genauen Werthe der während der Dauer des Stromes auftretenden electromotorischen Gegenkraft angesehen werden.

Bei meinen Versuchen, die ich mit gütiger Erlaubniss des Hrn. Geh. Rath Wiedemann in dem physikalisch-chemischen Institute der Universität Leipzig ausführte, verwendete ich eine Methode, welche den zuletzt angeführten Uebelstand beseitigt. Im Nachfolgenden sei mir eine kurze Beschreibung derselben gestattet.



In beistehender Figur bedeutet S die den polarisirenden Strom liefernde Säule, V das Voltameter, also beispielsweise ein mit verdünnter Schwefelsäure gefülltes Glas, in das zwei Platinplatten eintauchen. Während der ganzen Dauer des Versuchs ist S mit V durch die Drähte a b c d zu einem geschlossenen Stromkreise verbunden. Die Drähte a und b hängen bei A durch einen Quecksilbernapf zusammen, während c und d in dem Knotenpunkte B mit dem einen Ende des Widerstandes R verlöthet sind. Das andere Ende von R kann (durch

einen Commutator, Interruptor oder dergleichen) in den Quecksilbernapf *A* eingetaucht werden, so jedoch, dass gleichzeitig hiermit auch das bis dahin freie Ende des Drahtes *e* in denselben eintaucht. Das andere Ende von *e* ist, wie die Figur zeigt, mit der nächstgelegenen Electrode von *V*, resp. dem dahin führenden Drahte *b* verbunden. In die Leitung *e* ist das Galvanometer *G* eingeschaltet. Ausserdem gehen von den Punkten *A* und *B* Drähte nach einem Electrometer *E*.

Zur Bestimmung der durch *S* in *V* hervorgerufenen Polarisation hält man den Stromkreis zwischen beiden geschlossen und taucht darauf die freien Enden von *R* und *e* (welche voneinander gut isolirt sein müssen) gleichzeitig in den Napf *A*. Dadurch werden zwei Stromverzweigungen geschaffen. Ist zunächst *R* verhältnissmässig gross, so geht ein gewisser Theil des von der Säule *S* ausgehenden Stromes durch die Verzweigung *R*, während der Rest weiter durch *V* in der früheren Richtung hindurchgeht. Auch dieser Rest vertheilt sich wieder nach den Kirchhoff'schen Sätzen auf die beiden parallel zu einander geschalteten Leitungszweige *b* und *e*.

Macht man dagegen *R* klein, so wird durch *R* nicht nur der ganze von der Säule *S* ausgehende, sondern auch noch ein durch die Polarisation von *V* hervorgerufener Polarisationsstrom fliessen, während in den Drähten *b* und *c* und im Voltameter *V* die Stromrichtung sich umkehrt, sobald man den Anschluss von *R* und *e* an *A* bewirkt.

Man justire nun *R* so, dass in dem Zweige *bVc* im Momente des Umlegens des Commutators der Strom zu Null wird, was sich durch Beobachtung des Galvanometers *G*, das in der Ruhelage verbleiben muss, leicht feststellen lässt. Der Zweig *bVc* kann aber nur dann stromlos sein, wenn die Potentialdifferenz zwischen den Punkten *A* und *B* ebenso gross ist, wie die Polarisation der Platten in *V*.

Hat man *R* so gewählt, dass das Galvanometer im ersten Augenblicke nach der Schliessung keinen Stoss mehr in der einen oder anderen Richtung erhält, so wird es doch sehr bald einen stetig wachsenden Ausschlag nach jener Seite hin aufweisen, welche einen Strom durch das Volta-

meter in der früheren Richtung (des polarisirenden Stromes) anzeigt. Hiernach lässt sich beurtheilen, dass und wie schnell im gegebenen Falle die Polarisation der Platten abnimmt.

Nachdem R richtig eingestellt ist, kann man die Potentialdifferenz der Punkte A und B in aller Bequemlichkeit mit Hülfe des Electrometers bestimmen, während man den Strom fortwährend durch R hindurchgehen lässt. Der Voltameterzweig bVc kann während dieser Operation völlig ausgeschaltet werden.

Da sich ein völlig gleichzeitiges Anschliessen der freien Enden von R und e an den Napf A nicht erreichen lässt, keinesfalls aber e vor R angeschlossen werden darf, muss dafür gesorgt werden, dass stets e unmittelbar nach R mit A verbunden wird. Durch die einfachsten Vorrichtungen lässt es sich indessen erreichen, dass die dazwischen liegende Zeit nicht mehr als 0,001 bis 0,002 Sec. beträgt. Der für die Polarisation gefundene Werth bezieht sich also auf einen Zeitpunkt, der um so viel hinter dem Aufhören des primären Stromes liegt.

Freilich liegen dem hier beschriebenen Verfahren zwei Voraussetzungen zu Grunde, die auch nicht in aller Strenge erfüllt sein werden. In der Zeit vom Beginne des Stromes in R bis zum Messen der zwischen A und B auftretenden Potentialdifferenz dürfte sich nämlich, damit diese constant bleibe, weder die electromotorische Kraft der primären Säule, noch der Widerstand in den einzelnen Theilen des Stromkreises ändern.

Man bemerkt aber leicht, dass nach Einschalten des Widerstandes R der durch die primäre Säule gehende Strom sich zwar etwas, immerhin aber nur wenig verstärkt. Es ist nämlich:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{a + S + d}{a + S + d + b + c + V},$$

wobei J und J_1 die nachher und vorher auftretenden Stromintensitäten und die Buchstaben auf der rechten Seite die Widerstände der gleichbezeichneten Theile der Leitung bedeuten. Es hat aber keine besondere Schwierigkeit, den

Bruch auf der rechten Seite der Einheit ziemlich nahe zu bringen. Nimmt man für die primäre Säule Bunsen'sche Elemente, so wird die geringe Erhöhung der Stromdichte die electromotorische Kraft und ebenso den Widerstand der Säule nicht wesentlich beeinflussen.

Bei der Construction des Widerstandes R hat man allerdings dafür zu sorgen, dass die nach Einschalten desselben eintretende Erwärmung nicht so erheblich werde, um in uncontrolirbarer Weise den Widerstand sehr zu erhöhen. Durch Verwendung genügend dicker und langer Drähte lässt sich das immer erreichen.

Besonders zu achten hat man darauf, dass die Drähte der Leitungszweige b und e von möglichst gleichartigem Materiale genommen werden. Beim ersten Aufbaue hatte ich darauf nicht genügend geachtet und konnte so lange keine constanten Resultate erhalten, bis ich erkannte, dass eine thermoelectrische Kraft in dem Kreise $b\,e$ die Ursache der Störungen war. So gering diese auch sein mag im Vergleiche zu der zu messenden Polarisation, so ist sie doch nicht unerheblich im Vergleiche zu dem Potentialgefälle, welches im Stromkreise $b\,V\,c\,R$ auf den Theil b entfällt.

Nehmen wir etwa an, dass R zu klein gewählt sei, dass also ein Polarisationsstrom zu Stande komme, so kann trotzdem die Galvanometernadel auf Null zeigen, wenn die thermoelectrische Differenz im Kreise $b\,e$ gleich:

$$\frac{\Pi - \varDelta P}{b + V + c} \cdot b$$

ist, worin Π die Polarisation, $\varDelta P$ die Potentialdifferenz zwischen A und B und die übrigen Buchstaben die betreffenden Leitungswiderstände bedeuten. Da V viel grösser als b sein wird, so ergibt sich hieraus, dass in der That schon eine geringe thermoelectrische Kraft einen erheblichen Fehler verursachen kann.

Man wird leicht die nahe Verwandtschaft der hier dargelegten Methode mit der Compensationsmethode bemerken, aus der sie in der That auch hervorgegangen ist. Bei der einen wie bei der anderen liegt der Gedanke zu Grunde, zwei verschiedene Stromkreise zu bilden, die eine Seite

(hier *R*) gemeinsam haben, und den Widerstand dieser gemeinsamen Seite so zu reguliren, dass der Strom in dem einen Kreise zu Null wird. Aus der Länge des hierzu nöthigen Drahtes im einen Falle oder durch directes Messen der Potentialdifferenz im anderen wird dann auf die Grösse der zu messenden electromotorischen Kraft geschlossen.

Auch bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, den Herren G. Wiedemann und E. Wiedemann meinen besten Dank für die liebenswürdige Unterstützung auszusprechen, zu der sie stets bereit waren, und durch welche ich in meinen Arbeiten sehr gefördert wurde.

V. *Ueber die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen;*

von A. Kundt.

Zweite Mittheilung.

(Aus den Sitzungsber. der k. preuss. Acad. d. Wiss. zu Berlin, math.-phys. Cl., vom 26. Nov. 1885; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. II Fig. 7.)

Abhängigkeit der Drehung von der Intensität des Magnetfeldes.

In meiner ersten Mittheilung über die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene des Lichtes im Eisen, Cobalt und Nickel habe ich gezeigt, dass diese Metalle ein positives Drehvermögen besitzen. Die Drehung ist im Vergleich zu derjenigen, welche andere magnetische oder diamagnetische Substanzen zeigen, ausserordentlich gross. Am Schluss habe ich bereits auf einige weitere Fragen, die sich an die bisherigen Versuche anschliessen, hingewiesen. Die wichtigste derselben schien mir die nach der Abhängigkeit der Drehung von der Stärke der magnetischen Kräfte zu sein. Man nimmt an, dass bei einer diamagnetischen und einer schwach magnetischen Substanz die electromagnetische Drehung der Polarisationsebene für eine bestimmte Wellenlänge und bestimmte Länge der durchstrahlten Schicht in

einem homogenen magnetischen Feld proportional ist der Componente der magnetischen Kraft nach der Richtung der Strahlen, oder wenn diese mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien zusammenfallen, proportional der Intensität des Magnetfeldes. Die Drehung, welche die Längeneinheit einer Substanz in einem Feld von der absoluten Intensität Eins hervorbringt, wenn die Lichtstrahlen und Kraftlinien dieselbe Richtung haben, hat man die Constante der Drehung dieser Substanz oder die Verdet'sche Constante derselben genannt. Ebenso wie die Drehung ist auch, soweit bisher die Versuche reichen, der in einem diamagnetischen oder schwach magnetischen Medium inducirte Magnetismus den magnetisirenden Kräften proportional, mithin kann man auch kurz sagen, es ist für diese Körper die Drehung auf jedem Wegelement proportional der nach demselben geschätzten Componente des magnetischen Moments an dem betreffenden Ort.

Für Eisen, Cobalt und Nickel ist aber der inducirte Magnetismus nicht proportional der magnetisirenden Kraft, sondern wächst, wenigstens beim Eisen, zuerst schneller als diese, dann langsamer, um endlich bei einer bestimmten magnetisirenden Kraft einen Maximalwerth zu erreichen, der bei weiterem Anwachsen der ersteren constant bleibt.

Es fragt sich, ist die Drehung im Eisen der jeweiligen Magnetisirung desselben oder der magnetisirenden Kraft proportional? Wie von vornherein zu erwarten war, zeigten die Versuche bald, dass die Drehung nicht der magnetisirenden Kraft proportional blieb, sondern mit Anwachsen dieser einen Grenzwerth erreichte, der nicht überschritten wurde. Damit verliert die Verdet'sche Constante für Eisen ihre Bedeutung. Man kann auch nicht mehr, wie ich es in meiner ersten Mittheilung gethan habe, von einer specifischen Drehung des Eisens sprechen, wenn man unter dieser Bezeichnung ein für alle magnetisirenden Kräfte constantes Verhältniss der Drehung im Eisen zu derjenigen in einer anderen Substanz, etwa Wasser oder Schwefelkohlenstoff, versteht.

Das Vorhandensein eines Maximalwerthes der Drehung

einer Eisenschicht gibt aber Veranlassung, eine andere Constante einzuführen. Sollte sich durch die Versuche ergeben, dass bei verschieden dicken Eisenschichten der Maximalwerth der Drehung proportional ist der durchstrahlten Schicht, so ist der Quotient aus der Maximaldrehung und der Dicke der drehenden Schicht, d. h. die Maximaldrehung, welche auf die Längeneinheit erfolgt, jedenfalls als ein das magnetooptische Verhalten des Eisens charakterisirender Werth zu betrachten. Es wird unten angegeben, inwieweit die Versuche bisher berechtigen, eine Proportionalität zwischen Schichtendicke und Drehung anzunehmen. — Ausserdem schien es mir wichtig, zu untersuchen, wie mit wachsender Intensität des Feldes die Drehung im Eisen bis zum Maximum zunimmt, und bei welcher Intensität des Feldes das Maximum erreicht wird. Ausgedehntere Versuche habe ich bisher nur mit Eisen anstellen können: Nickel und Cobalt verhalten sich im allgemeinen wie Eisen; um die Unterschiede im Verhalten der drei Metalle genau festzustellen, bedürfte es weiterer Versuchsreihen, da die Versuche sich indess bequem nur mit Sonnenlicht anstellen lassen, müssen dieselben auf den Sommer verschoben werden.

Ich erlaube mir daher, im Anschluss an meine erste Mittheilung die bisher erhaltenen Resultate der Academie nachfolgend vorzulegen. An diese Mittheilung knüpfe ich sodann noch einige Bemerkungen über das negative Drehvermögen der Lösungen magnetischer Salze.

Anordnung der Versuche.

Die Eisenschichten wurden, wie früher angegeben, galvanoplastisch auf platinirtem, durchsichtigem Glas hergestellt. Das zu benutzende Glas erhielt ich von Hrn. Lohmann in Berlin, der mir grössere Platten ganz dünnen Glases, wie es für Mikroskopdeckgläser benutzt wird, platinirte. Das Glas mit Platin drehte ohne Eisenschicht in den stärksten von mir benutzten Feldern nur zwischen 20 und 30 Minuten. Der benutzte Electromagnet war, wie früher, ein Ruhmkorff'scher gewöhnlicher Construction. Den Strom für denselben lieferte eine Gramme'sche Maschine. Die Strom-

intensität wurde durch eingeschaltete Widerstände geändert. Das Feld zwischen den conischen Polen des Electromagnets ist in grösserer Ausdehnung durchaus nicht als homogen zu betrachten; in dem kleinen Raum zwischen den beiden Durchbohrungen der Pole ist die Intensität des Feldes aber hinreichend gleichmässig, und dieser kleine Raum kommt lediglich zur Verwendung.

Um die Stärke des Feldes zu erhalten, wurde jedesmal die Drehung der Polarisationsebene in einem bestimmten Stück Glas gemessen. Ist einmal das Drehvermögen dieses Glasstückes mit der Drehung in Wasser oder CS_2 verglichen, so ist mit Hülfe der Verdet'schen Constante für diese Medien die Stärke des Magnetfeldes in jedem Fall in absolutem Maass zu berechnen.

Das betreffende Glasstück und der zu untersuchende Eisenspiegel befanden sich vertical übereinander auf einem unter den Polen fest angebrachten Stativ, welches allseitige leichte Justirung der Platten erlaubte. Mit Hülfe eines kleinen Triebes mit Zahnstange konnte ohne Verrückungen schnell und leicht hintereinander bald das Glas, bald der Eisenspiegel zwischen die Pole gebracht werden. Dabei war dafür gesorgt, dass in einer Versuchsreihe immer genau wieder dieselbe Stelle der Eisenschicht zwischen die Pole kam. Diese Vorsicht ist nöthig, da die benutzten Spiegel an verschiedenen Stellen oft ziemlich erheblich verschiedene Dicke besassen. Selbstverständlich wurde ausserdem noch die Drehung in einem Theil des platinirten Glases bestimmt, welcher nicht mit Eisen belegt war, und wurde diese Grösse dann von der Drehung abgezogen, welche das mit Eisen bedeckte Glas gab, um die Drehung im Eisen allein zu erhalten.

Als Lichtquelle diente die Sonne, deren Strahlen vor dem Eintritt in den polarisirenden Nicol durch ein rothes Glas gingen. Die Mitte der durch das Glas in erheblicher Intensität gehenden Strahlen entsprach ziemlich genau der Fraunhofer'schen Linie *C*.

Für die Bestimmung der Intensität des Feldes in absolutem Maass dienten die folgenden Daten. Die Glasplatte,

in welcher die Drehung beobachtet wurde, hatte eine Dicke von 0,3651 cm. Das Verhältniss der Drehung in diesem Glase zu derjenigen in einer gleich dicken Wasserschicht ergab sich gleich 1,240. Wird die Verdet'sche Constante für Wasser und Natronlicht in Winkelwerth nach Hrn. Arons gleich 0,01295 Minuten genommen, und nimmt man das Verhältniss der Drehung des Wassers für die Linie *C* zu derjenigen für *D* nach Verdet gleich 0,8, so ergibt sich als Verdet'sche Constante für das benutzte Glas und rothes Licht in Winkelmaass 0,01285′.

Bei den Versuchen wurde in dem Glas immer die doppelte Drehung bei Stromumkehr bestimmt, es entspricht mithin für das 0,3651 cm dicke Glas ein Grad Drehung bei Stromwechsel einem Feld von 6391 oder abgerundet von 6400 $cm^{-1/2} gr^{1/2} sec^{-1}$. Mit dieser Zahl sind aus den in Glas beobachteten Drehungen im Folgenden die absoluten Intensitäten des magnetischen Feldes zwischen den Polen berechnet worden.

Die Beobachtungen.

Die folgende Tabelle enthält die mit drei Spiegeln verschiedener Dicke angestellten Beobachtungen.

Ich bemerke dazu, dass die Maximaldrehung der Spiegels Nr. III noch nicht die grösste ist, die ich überhaupt beobachten konnte. War das Sonnenlicht recht intensiv, so liessen noch Eisenschichten hinreichend Licht für die Beobachtung durch, welche so dick waren, dass ich eine Maximaldrehung von etwa 12° erhielt.

Tabelle 1.

Abhängigkeit der Drehung im Eisen von der Intensität des magnetischen Feldes.

Drehung in Glas in Graden	Intensität des magnetischen Feldes Dimension: $cm^{-1/2} gr^{1/2} sec^{-1}$	Drehung in Eisen in Graden
	Spiegel Nr. I.	
0,69°	4420	1,72°
1,26	8060	3,47
2,20	14100	4,41
2,89	18500	4,45
4,71	30100	4,36

Drehung in Glas in Graden	Intensität des magnetischen Feldes Dimension: $cm^{-1/2} gr^{1/2} sec^{-1}$	Drehung in Eisen in Graden
	Spiegel Nr. II.	
0,64°	4100	2,40°
1,06	6780	4,15
2,99	19100	7,38
3,22	20600	7,54
4,46	28500	7,48
	Spiegel Nr. III.	
0,72°	4610	3,58°
1,47	9410	6,34
2,18	14000	8,82
2,85	18200	9,67
4,56	29200	9,71

In der Fig. 7 Taf. II sind die Zahlen obiger Tabellen graphisch aufgetragen.

Die Maximaldrehung der Längeneinheit.

Für sechs Spiegel wurde die Dicke der galvanoplastischen Eisenschicht durch Wägung bestimmt, um die Maximaldrehung für die Längeneinheit der durchstrahlten Schicht zu erhalten. Man kann nicht darauf rechnen, diesen Werth sehr genau zu bekommen, denn obgleich die Wägungen möglichst sorgfältig mit zwei verschiedenen Wagen ausgeführt wurden, bleibt die genaue Ermittelung der sehr kleinen Gewichtsdifferenzen doch immer etwas unsicher. Das Gewicht der zwischen 6 und 10 qcm grossen Eisenschichten betrug nur zwischen 0,275 und 1,35 mg. Sodann haben die galvanoplastischen Ueberzüge sehr selten an allen Stellen gleiche Dicke. Man erhält durch die Wägung also nur die mittlere Dicke der Schichten, nicht diejenige der Stellen, an denen die optische Beobachtung vorgenommen wird. Um den hieraus entspringenden Fehler, der sehr bedeutend sein kann, wenigstens etwas zu mindern, wurde bei den meisten gewogenen Spiegeln die Maximaldrehung an verschiedenen Stellen derselben bestimmt und aus den erhaltenen Werthen das Mittel genommen. Die zweite Columne der folgenden Tabelle 2 enthält diese Mittelwerthe, die erste die durch Wägung bestimmte Dicke der Eisenschicht, und die dritte die

Werthe, welche die Division der Zahlen der zweiten Columne durch die der ersten ergibt.

Tabelle 2.

Maximaldrehung beim Durchgang des Lichtes durch Eisen.

Dicke der Eisenschicht in Centimetern	Beobachtete Maximaldrehung in Graden	Maximaldrehung für ein Centimeter in Graden
0,000 004 19	1,66°	396 000°
0,000 005 92	2,00	338 000
0,000 007 59	3,20	422 000
0,000 010 25	4,97	485 000
0,000 011 48	5,38	467 000
0,000 021 23	8,51	401 000
	Mittel:	418 000°

Die Werthe für die Drehungen der Längeneinheit weichen aus den oben angegebenen Gründen stark voneinander ab, es ist indessen eine Abhängigkeit derselben von der Dicke der Schicht nicht zu erkennen, und ist jedenfalls in erster Annäherung die Maximaldrehung der durchstrahlten Schicht proportional zu setzen. Das Mittel der Werthe der dritten Columne ist 418 000°.

Es ist also die einfache Drehung in einem Centimeter Eisen, welches bis zum Maximum magnetisirt ist, abgerundet gleich:

200 000°,

oder die Maximaldrehung beträgt im Bogenmaass in 0,01 mm etwas mehr als π.

Dieses Maximum der Drehung wird erreicht, wie die Zahlen der Tabelle 1 und die Curven zeigen, in einem Felde von ungefähr 20000 $cm^{-1/2}gr^{1/2}sec^{-1}$. Bei Vergrösserung der Intensität des Feldes steigt die Drehung nur noch unmerklich.

Von Wichtigkeit wäre es gewesen, ebenso wie die Drehung, das magnetische Moment der Eisenschichten als Function des Feldes zu bestimmen, um zu sehen, ob und wie weit wirklich die Drehung der Magnetisirung proportional ist. Ich habe bisher keine einfache Methode finden können, den Magnetismus der Eisenschichten in der Lage, in welcher sie sich für Beobachtung der Drehung zwischen den Polen be-

finden, zu bestimmen. Hängt man die Spiegelchen so zwischen den Polen auf, dass ihre Längsrichtung mit den magnetischen Kraftlinien zusammenfällt, und mithin die Normale auf die spiegelnde Fläche zu den Kraftlinien senkrecht ist, so ist die Bestimmung des magnetischen Moments nicht schwierig. Versuche, die in meinem Laboratorium ausgeführt werden, ergeben, dass in diesem Fall schon in einem Feld von etwa 2000 das Maximum des magnetischen Moments auftritt. Aus der Magnetisirung der Spiegel in axialer Lage, bei der die Spiegel longitudinal magnetisirt werden, lässt sich aber nichts schliessen über diejenige, welche eintritt, wenn die Spiegel, wie bei Beobachtung der Drehung, sich in äquatorialer Lage befinden, also transversal magnetisirt werden.

Der Magnetismus des Eisens wächst ferner bekanntlich anfangs schneller, als die magnetisirenden Kräfte. Ob das Gleiche für die Drehungen gilt, lässt sich aus den vorliegenden Beobachtungen nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Der Verlauf der Curven, welche die Beobachtungen mit den Spiegeln I und II ergeben, scheint auf das Vorhandensein eines Wendepunktes in dem aufsteigenden Ast hinzudeuten, doch bedürfte es, um das Vorhandensein eines solchen sicher nachzuweisen, weiterer Versuche.

Reflexion des Lichtes.

Auch bei senkrechter Reflexion des Lichtes von einem magnetisirten Eisenspiegel ist die Drehung der Intensität der magnetisirenden Kräfte nicht proportional, sondern erreicht beim Wachsen letzterer einen Maximalwerth. Ich gebe nachstehend eine Beobachtungsreihe mit dem oben mit Nr. III bezeichneten Spiegel. Die Beobachtungen geschahen in der in meiner ersten Mittheilung angegebenen Weise, nur wurde statt der unter 45° geneigten Glasplatte ein durchbohrter Metallspiegel benutzt, wie es dort auch schon angegeben ist. Die Intensität des Feldes wurde wie oben durch Beobachtung der Drehung in der Glasplatte gemessen.

Tabelle 3.

Abhängigkeit der Drehung von der Intensität des magnetischen Feldes bei Reflexion des Lichtes von Eisen.

Drehung in Glas	Intensität des magnetischen Feldes	Drehung am Eisen
	Spiegel Nr. 3.	
0,78°	4990	−0,27°
1,68	10800	−0,55
2,59	16600	−0,62
3,10	19800	−0,66
4,73	30300	−0,67

Man sieht, dass ebenfalls bei einem Feld von etwa 20000 die Drehung ihren Maximalwerth erreicht. Die Zahlen der Tabelle sind gleichfalls in der Fig. 7 aufgetragen.

Ich habe noch zahlreiche andere Versuche über die Drehung bei Reflexion angestellt, auf die ich hier aber nicht eingehen will. Hervorheben will ich nur, dass der Maximalwerth der Drehung bei senkrechter Reflexion einmal von der Dicke der benutzten Spiegel, dann aber in hohem Maasse von der Oberflächenbeschaffenheit derselben abhängt.

Die Spiegel sind häufig mit einer sehr dünnen Oxydschicht überzogen. Diese Schicht, die für den Durchgang des Lichtes ohne Bedeutung ist, kann die Drehung bei der Reflexion erheblich modificiren. Ich habe mich hiervon direct überzeugt, indem ich Eisen-, Cobalt- und Nickelspiegel „anlaufen“ liess, d. h. durch Erwärmen eine Oxydschicht auf denselben erzeugte. Man erhält leicht jede gewünschte „Anlassfarbe“. Solche angelassene Spiegel zeigen bei senkrechter Reflexion des Lichtes, wenn sie magnetisirt werden, die mannigfachsten Erscheinungen. Zuweilen tritt eine sehr starke Drehung der Polarisationsebene ein, zuweilen ist das reflectirte Licht stark elliptisch, sodass beim Drehen des analysirenden Nicols nur unbedeutende Helligkeitsdifferenzen auftreten. Wird durch Erwärmen die Eisenschicht in ihrer ganzen Dicke in Oxyd verwandelt, so wird überhaupt keine Drehung mehr beobachtet.

Dies complicirte Verhalten der oberflächlich oxydirten Spiegel erklärt sich folgendermassen. Die das Metall be-

deckende Oxydschicht ist durchsichtig und dreht die Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes nicht merklich. Ein Theil des normal auffallenden geradlinigen Lichtes wird an der Vorderfläche der Oxydschicht reflectirt, ein zweiter Theil wird an der Grenzfläche von Oxyd und Metall reflectirt. Bei dieser Reflexion tritt die magnetische Drehung der Polarisationsebene ein. Beide reflectirten Strahlenpartieen interferiren nach der Reflexion miteinander. Der Schwingungszustand, welcher aus der Interferenz resultirt, hängt ab einmal von dem Gangunterschied, den die beiden Strahlen durch die Oxydschicht erhalten haben, zweitens von der Drehung, die die Polarisationsebene des einen interferirenden Bündels an der Grenzschicht von Oxyd und Metall erfahren hat. Es ist leicht ersichtlich, dass, selbst bei kleiner electromagnetischer Drehung der Polarisationsebene und beliebig gewähltem Gangunterschied, sehr verschiedene Schwingungszustände des reflectirten interferirenden Lichtes resultiren können. Will man aus Versuchen über Drehung bei Reflexion des Lichtes von electrolytisch hergestellten Spiegeln allgemeine Schlüsse ziehen, so bedarf es mithin der grössten Vorsicht, da sehr dünne Oxydschichten die Resultate schon erheblich beeinflussen können.[1])

---

1) Hr. Hurion gibt an (Journ. de Phys. 1884. p. 360, Beibl. 8. p. 877), dass auch bei der Reflexion von Wismuth zwischen Magnetpolen die Polarisationsebene des Lichtes in demselben Sinne, wie bei Reflexion von Eisen gedreht werde. Hr. Righi (Ann. de chim. et de phys. (6) 4. p. 443. 1885) hat eine solche Drehung bei sorgfältigen Versuchen nicht constatiren können. Auch ich habe bei der Reflexion von electrolytisch niedergeschlagenen Wismuthspiegeln nie eine Drehung der Polarisationsebene beobachten können. Ich will übrigens bemerken, dass Hr. Hurion etwas für seine Versuche durchaus nicht Unwesentliches übersehen hat. Bei der Beobachtung der Reflexion geht das Licht, nachdem es das Glas, auf welchem sich das Wismuth befindet, zweimal durchlaufen hat, durch eine unter 45° zu den Strahlen geneigte Glasplatte. Bei diesem Durchgang wird die Polarisationsebene entsprechend den Fresnel'schen Formeln gedreht (cf. meine Bemerkung Wied. Ann. 23. p. 239. 1884). Bei der Beobachtung der Drehung der Polarisationsebene beim einfachen Durchgang des Lichtes durch das Glas, auf welchem sich das Wismuth befindet, fällt die Veränderung der Polarisationsebene durch das geneigte Glas weg. In wie weit hierdurch die von Hrn. Hurion gegebenen Zahlen

Bemerkung über die negative Drehung der Lösungen magnetischer Salze.

Als Verdet nachgewiesen hatte, dass concentrirte Eisenchloridlösungen eine negative Drehung zeigen, d. h. eine Drehung, deren Richtung entgegengesetzt derjenigen ist, welche eine diamagnetische Substanz in dem betreffenden magnetischen Felde zeigen würde, und dass eine Anzahl Salze magnetischer Metalle wenigstens die positive Drehung des Lösungsmittels vermindern, schien bezüglich der electromagnetischen Drehung ein Gegensatz zwischen magnetischen und diamagnetischen Substanzen aufgefunden, der für unsere Anschauungen über das Wesen des Magnetismus und Diamagnetismus nicht ohne Bedeutung sein konnte. Darauf bezüglich sagt Maxwell, nachdem er das negative Drehvermögen des Eisenchlorids besprochen hat:

This shews that the difference between ferromagnetic and diamagnetic substances does not arise merely from the magnetic permeability being in the first case greater and in the second less than that of air, but that the properties of the two classes of bodies are really opposite.[1])

Er fügt freilich gleich hinzu, dass nicht alle magnetischen Substanzen negativ, und alle diamagnetischen positiv drehen; das neutrale chromsaure Kali, welches diamagnetisch ist, zeigt z. B. negatives moleculares Drehvermögen.

Die obige Schlussfolgerung Maxwell's und alle Bestrebungen, das negative Drehvermögen einer Anzahl von Salzen magnetischer Metalle durch die negative Drehung der in ihnen enthaltenen magnetischen Atome zu erklären, sind durch den Nachweis, dass Eisen, Cobalt und Nickel selbst positiv drehen, hinfällig geworden. Um so auffallender bleibt der Gegensatz im Verhalten der Eisensalze zu dem des Eisens.

---

beeinflusst werden, lässt sich nicht übersehen, da die Lage der Polarisationsebene des einfallenden Lichtes und der Brechungsexponent der Glasplatte nicht angegeben sind.

1) Maxwell, Electricity and Magnetism. Second Edition. 2. p. 412.

Ich möchte nun hier auf eine Thatsache hinweisen, die vielleicht später zum Ausgangspunkt einer Erklärung der electromagnetischen Drehung in den Salzen dienen kann.

Alle bisher untersuchten chemisch einfachen Körper, seien sie stark magnetisch oder stark diamagnetisch, zeigen positive electromagnetische Rotation; negative Drehung geben nur chemisch zusammengesetzte Körper.

Von Elementen, für die positive Drehung constatirt ist, führe ich die folgenden elf an: Fe, Co, Ni, Br, Se, S, P, C (Diamant), O, N, H. Die Reihe enthält die am stärksten magnetischen Elemente und stark diamagnetische, wie Schwefel und Selen. Für die anderen Elemente ist der Sinn der Drehung nicht ermittelt und wird für den grössten Theil derselben, da sie sehr undurchsichtig sind und voraussichtlich nur geringes Drehungsvermögen besitzen, auch kaum experimentell festzustellen sein. Negative Drehung zeigen ferner nur solche chemische Verbindungen, in denen Atome stark magnetischer Elemente enthalten sind, wie Eisensalze u. s. w. Es ist daher allerdings zu vermuthen, dass diese Atome das Bedingende für die negative Drehung sind. Solange wir aber durchaus keine Kenntniss davon haben, wie eine magnetisirende Kraft auf die einzelnen Atome eines Molecüles wirke, wie die Atome im Molecül sich gegenseitig magnetisch beeinflussen, wird auch nichts Bestimmtes über die Abhängigkeit der Drehung der Polarisationsebene von der Zusammensetzung der Körper ausgesagt werden können.

VI. *Electromagnetische Drehung natürlichen Lichts; von L. Sohncke.*

1. Auseinandersetzung der Aufgabe. Andeutung ihrer Lösung.

Seit Faraday's grosser Entdeckung der Drehung der Polarisationsebene durch electromagnetische Kräfte ist diese Erscheinung nach mancherlei Richtungen hin weiter verfolgt worden; und gerade die neueste Zeit hat wieder wesentliche Fortschritte auf diesem Gebiete gebracht. Indessen ist, soviel mir bekannt, bei allen einschlägigen Untersuchungen immer nur die Wirkung der electromagnetischen Kräfte auf polarisirtes Licht untersucht worden, während die Frage nicht gestellt oder wenigstens nicht beantwortet zu sein scheint, ob jene Kräfte auch auf unpolarisirtes, natürliches Licht eine nachweisbare Wirkung üben.[1]) Die Beantwortung dieser Frage bildet den Inhalt des Folgenden.

Der Gedankengang, welcher für die Anordnung der betreffenden Versuche massgebend war, ist dieser. Bekanntlich interferiren zwei aus derselben Quelle stammende geradlinig polarisirte Lichtstrahlen, welche unter hinreichend spitzem Winkel zusammentreffen, auf's Vollkommenste, wenn sie parallel polarisirt sind, — denn in diesem Falle ertheilen beide dem ergriffenen Theilchen Bewegungsantriebe, die beinahe oder gänzlich in eine und dieselbe Gerade gerichtet sind —; sie interferiren dagegen gar nicht, wenn sie senkrecht aufeinander polarisirt sind.

Natürliche, aus ein und derselben Quelle stammende Lichtstrahlen verhalten sich bezüglich der Interferenz vollständig wie parallel polarisirte. Daraus scheint zu folgen, dass auch hier die beiden zusammentreffenden Strahlen das ergriffene Theilchen in jedem Moment beinahe oder gänzlich längs einer und derselben Geraden antreiben. In der That: fasst man natürliches Licht als solches auf,

1) Nur in der ganz kürzlich erschienenen Arbeit von de W. B. Brace, Wied. Ann. **26.** p. 576. 1885 ist die Frage gelegentlich berührt, aber nicht erledigt.

dessen Polarisationsebene in sehr kurzer Zeit alle möglichen Stellungen durchläuft, so sind die zusammentreffenden Strahlen, die ja bei den Interferenzversuchen nie sehr grosse Wegunterschiede besitzen, in jedem Moment als parallel polarisirte ansehbar. Aber auch bei der allgemeineren Vorstellung, derzufolge das natürliche Licht elliptisch polarisirtes mit stets wechselnder Lage der grossen Ellipsenaxe sei, kommt man für jede der beiden geradlinigen, senkrecht aufeinander schwingenden Componenten, durch welche man die elliptische Schwingung ersetzen kann, zu demselben Ergebniss.

Es ist nun einleuchtend, dass zwei natürliche Lichtstrahlen ihre Interferenzfähigkeit verlieren müssen, wenn es gelingt, durch electromagnetische Kräfte die Schwingungsrichtung (resp. die grosse Ellipsenaxe) des einen um 90° gegen die des anderen zu drehen, denn in diesem Falle verhalten sich die beiden Strahlen so wie zwei senkrecht aufeinander polarisirte. Auf diesem Wege lässt sich also Entscheidung darüber herbeiführen, ob natürliches Licht in analoger Weise wie polarisirtes, durch electromagnetische Kräfte beeinflusst wird.

Entsprechend dem Verfahren, durch welches Fresnel und Arago bei ihren grundlegenden Versuchen die Bedingungen der Interferenz polarisirten Lichtes studirt haben, lasse man natürliches Licht durch einen schmalen Spalt auf einen nicht zu nah aufgestellten Schirm mit zwei sehr nahen, dem ersteren Spalt parallelen Spalten fallen. Hinter diesem Schirme sind zwei congruent gestaltete Körper aus ein und derselben geeigneten Substanz aufgestellt (etwa zwei gleiche Röhren voll Schwefelkohlenstoff oder zwei gleiche langgestreckte Parallelepipeda Faraday'schen Glases), sodass das durch den einen Spalt gedrungene Strahlenbündel den einen Körper durchsetzt, das durch den anderen Spalt gedrungene Bündel den anderen. Um aber in jedem der beiden Körper für sich electromagnetische Drehung hervorrufen zu können, stelle man sie nicht unmittelbar nebeneinander, sondern ziehe — aus der anfänglich genau symmetrischen Stellung — den einen um mehr als seine eigene Länge parallel mit sich zurück, so jedoch, dass die beiden vorher in Berührung ge-

wesenen Flächen auch nachher in einer und derselben verticalen Ebene liegen, welche mitten zwischen den zwei Parallelspalten hindurchgeht und den als Lichtquelle dienenden Spalt in sich fasst (s. Fig. 1). Bei sorgfältiger Aufstellung



Fig. 1.

müssen auch jetzt noch deutliche Interferenzstreifen in der Nähe jener Verticalebene zu sehen sein; sie werden mit einer Lupe beobachtet. Wenn man nun jeden der beiden Körper mit einer Drahtrolle umgibt und einen Strom von hinreichender Stärke so durch die Rollen schickt, dass bei Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes die Polarisationsebene in dem einen Körper um 45° nach links, in dem anderen ebensoviel nach rechts gedreht würde, so müssen auch bei Anwendung natürlichen Lichtes die Interferenzstreifen vollständig verschwinden, falls das natürliche Licht in entsprechender Weise wie das polarisirte durch electromagnetische Kräfte beeinflusst wird.

Andere Vorrichtungen, z. B. der sonst so vortreffliche Interferenzrefractor von Jamin, dürfen im vorliegenden Falle nicht zur Erzeugung der Interferenzen benutzt werden, weil durch die dabei erforderlichen Reflexionen das Licht aufhören würde, vollständig unpolarisirtes zu sein.

Als ich vorstehenden Gedankengang gelegentlich Hrn. Prof. Abbe mittheilte, erfuhr ich von ihm, dass er schon vor einer längeren Reihe von Jahren bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über die Abbildung nicht leuchtender Körper im Mikroskop ganz entsprechende Ueberlegungen angestellt hat, die sich allerdings nicht auf die electromagnetische, sondern lediglich auf die natürliche Drehung (des Quarz u. s. f.) bezogen. Damals hat Hr. Abbe beobachtet, dass, wenn man in den Gang des einen von zwei interferirenden Strahlenbündeln einen Rechtsquarz, in den Gang des anderen Bündels einen gleich dicken Linksquarz, und zwar von 1,88 mm Dicke (wodurch die Polarisationsebene des mittleren Spectralgelb um etwa 45° nach rechts, resp. links gedreht wird) einschaltet,

die Interferenzstreifen verschwinden, und zwar nicht nur bei Anwendung polarisirten Lichtes, sondern ebensogut bei Anwendung natürlichen Lichtes. Zur Controle hat Hr. Abbe jene beiden Quarzplatten sodann durch andere von etwa doppelter Dicke ersetzt, welche also um 90° nach rechts und links drehen, und hat sich davon überzeugt, dass jetzt wieder Interferenzstreifen vorhanden waren.

Diese bisher unveröffentlichten Beobachtungen des Hrn. Abbe sind für die Vereinfachung der für meinen Zweck dienenden Versuche sehr wesentlich; denn augenscheinlich kann man jetzt einen Theil der Drehung des natürlichen Lichtes durch Quarzplatten hervorbringen, braucht also nicht so lange Stücke jener Substanzen anzuwenden, in denen das Licht der electromagnetischen Einwirkung unterliegen soll. Auch braucht der Strom jetzt weniger stark zu sein. Das schliesslich von mir gewählte Versuchsverfahren war aber doch noch ein wenig anders. Zum Verständniss desselben ist es nöthig, zunächst noch einige Folgerungen aus dem Abbe'schen Ergebniss zu ziehen.

2. Ein neuer Interferenzversuch mit natürlichem Licht.

Wenn von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgegangenes Licht durch zwei einander nahe parallele Spalte eines undurchsichtigen Schirmes geht, so besteht die hinter dem Schirm mit einer Lupe direct aufzufangende Interferenzerscheinung aus einer Reihe heller und dunkler Parallelstreifen. Es ist wichtig, zu bemerken, dass die Mitte der Erscheinung von einem hellen Streifen gebildet wird. Denn die in der Mitte zusammenkommenden Strahlen haben gleich lange Wege durch dasselbe Medium hindurch zurückgelegt, haben also keinen Phasenunterschied und verstärken sich demnach auf's Vollständigste.

Setzt man nun vor einen der zwei parallelen Spalte des Schirmes eine rechtsdrehende Quarzplatte von solcher Dicke, dass sie die Polarisationsebene geradlinig polarisirten gelben Lichtes um 90° nach rechts drehen würde; vor den anderen Spalt eine ebenso dicke linksdrehende Quarzplatte, so findet, wie erwähnt, nach Hr. Abbe's Bemerkung auch bei natür-

lichem Lichte Interferenz statt. Die jetzige Interferenzerscheinung muss aber, wie eine einfache Ueberlegung lehrt, von der vorher beobachteten verschieden sein. Die in der Mitte zusammentreffenden Strahlen haben zwar wieder gleich lange Wege zurückgelegt, sie sind aber infolge der entgegengesetzten Drehwirkung beider Quarzplatten in genau entgegengesetzter Phase, müssen sich also vernichten. Die Mitte der Erscheinung muss also von einem schwarzen Streifen eingenommen werden.

Diese Folgerung bestätigte sich durch die Beobachtungen auf's Vollständigste. Dieselben wurden unter sorgfältiger Abhaltung alles störenden Nebenlichtes abends oder im verdunkelten Zimmer bei Tage angestellt. Als Lichtquelle diente ein $^1/_3$ mm breiter Spalt, beleuchtet durch eine dicht hinter ihm stehende Gasflamme. Der Schirm mit den zwei Parallelspalten war 2,5 m davon entfernt. Diese beiden Spalten, von je $^1/_4$ mm Breite, waren durch einen undurchsichtigen Zwischenraum von 1 mm getrennt. Als Beobachtungslupe eignet sich eine von 15- bis 20facher Vergrösserung; sie muss mit einem Ocularmikrometer versehen sein. Bei verschiedenen Versuchen wurde sie in $^3/_4$ bis $1^1/_2$ m Entfernung hinter dem Schirme aufgestellt. Als Quarzplatten benutzt man am einfachsten den Doppelquarz eines Soleil'schen Saccharimeters, dessen eine Hälfte ja rechts, dessen andere Hälfte links dreht; seine Dicke von $3^3/_4$ mm ist so abgemessen, dass das mittlere Spectralgelb um 90° nach rechts oder links gedreht wird. Mir stand ein etwas dickerer Doppelquarz (von 4,13 mm Dicke) zur Verfügung, der nicht für das mittlere Gelb, sondern für die *D*-Linie die verlangte Drehung bewirkt (sie beträgt genauer 89,6°).

Auf der der Lichtquelle zugewandten Seite des Schirmes stellte ich den Doppelquarz mit verticaler Grenzfläche beider Hälften dicht vor den beiden Spalten auf, zunächst jedoch so, dass nur die eine Quarzhälfte vor beiden Spalten steht; dann ist die Interferenzerscheinung identisch mit derjenigen bei ganz fehlendem Quarz; nur ihre absolute Lage im Raum ist eine etwas andere, was von der nicht vollkommenen Parallelität beider Grenzflächen und vielleicht auch von ein

wenig schiefer Aufstellung herrührt. Verschiebt man den Quarz nun so, dass seine andere Hälfte vor beiden Spalten steht, so ändert sich weder die Interferenzerscheinung, noch ihre Lage im Raum. Die Erscheinung war folgende: Zu jeder Seite des mittleren weissen Streifens befindet sich ein intensiv schwarzer, dann folgt ein heller, dann ein dunkler mit schwach farbigen Rändern; die weiterhin folgenden Streifen sind schon sehr farbig und verschwommen. Bei einem Versuch deckte der helle Mittelstreif die Scalentheile 49 bis 51 des Ocularmikrometers, mochte nun nur der Rechtsquarz oder nur der Linksquarz vor beiden Spalten stehen. Das Ocularmikrometer wurde dabei durch ein passend vorgehaltenes Licht vorübergehend und nur eben hinreichend beleuchtet.

Sobald jetzt der Doppelquarz so verschoben wurde, dass seine Grenzlinie vor den undurchsichtigen Trennungsstreifen der beiden Spalten zu stehen kam, änderte sich die Erscheinung mit einem plötzlichen Ruck. Die Scalentheile 49 bis 51 wurden jetzt durch einen dunkeln Streifen gedeckt, welcher jetzt die Mitte der Erscheinung bildete. Zu jeder Seite schloss sich ein heller, darauf ein schwarzer Streif an; erst die weiter folgenden erschienen farbiger und matter. Uebrigens ist diese ganze Erscheinung nicht völlig so deutlich wie die vorige; die hellen Streifen sind nicht ganz so hell, die dunkeln nicht ganz so dunkel, wie bei fehlendem Doppelquarz. Dies erklärt sich aus der grossen Verschiedenheit der Drehung des Quarz für die verschiedenen Farben.

War also vorher das Interferenzbild durch nur zwei absolut schwarze Streifen und einen hellen Mittelstreifen charakterisirt, so zeichnete es sich jetzt durch drei fast absolut schwarze aus, deren mittelster zugleich die Mitte der ganzen Erscheinung bildete.

Derartige Versuche habe ich viele und immer mit demselben Erfolge angestellt. Unter anderem wurden auch einmal die Lagen der aufeinander folgenden Streifen abgelesen. Als der Linksquarz vor beiden Spalten stand, lagen die Mitten dunkler Streifen bei den Scalenstrichen 45, 50, 55, 60. Genau an denselben Stellen lagen sie, als der Rechtsquarz

vor beiden Spalten stand. Als aber der Rechtsquarz vor den einen Spalt, der Linksquarz vor den anderen gestellt wurde, fanden sich genau bei den obigen Strichen die Mitten heller Streifen. Durch solche Beobachtungen ist die theoretisch zu erwartende Verschiebung der Streifen um einen halben Streifenabstand unzweifelhaft festgestellt.

Auch mit einem Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, welcher also die Polarisationsebene des mittleren Gelb um 45° nach rechts, resp. links dreht, machte ich analoge Versuche. Solange die eine Hälfte desselben vor beiden Spalten stand, zeigte sich die Erscheinung wie bei fehlendem Quarz, wenn auch an einer ein wenig anderen Stelle im Raume. Sobald aber die Grenzlinie beider Quarzhälften vor den Trennungsstreifen beider Spalte gerückt wurde, verschwanden die Interferenzstreifen (Abbe'sche Erscheinung) und machten einer fast gleichförmigen Helligkeit Platz, in der nur sehr schwache Andeutungen von Farbenstreifen zu bemerken waren.

Diese Versuche lassen sich auch leicht objectiv machen, sodass sie, wenn auch nicht von einer grossen Zuhörerschaft, so doch immerhin von mehreren Personen gleichzeitig gesehen werden können. Allerdings bringt es die Anwendung des Heliostatenspiegels mit sich, dass das angewandte Licht nun nicht mehr vollständig unpolarisirt ist. Etwa $2^1/_2$ m entfernt von dem vermittelst des Heliostaten beleuchteten Spalt (von $^3/_4$ mm Weite) stellte ich den Schirm mit zwei Parallelspalten auf. Letztere waren jetzt nur $^1/_8$ mm weit und standen $^3/_4$ mm voneinander ab. Auf der 4 m dahinter aufgestellten weissen Auffangefläche zeigte sich, wenn nur eine Quarzhälfte beide Spalten bedeckte, die gewöhnliche Erscheinung, wenn aber je eine Quarzhälfte vor einem Spalt stand, die geänderte Erscheinung, wobei die drei dunkeln Streifen einen etwas bläulichen Farbton hatten; und es liess sich beim Auffangen auf einer Scala auf's genaueste erkennen, dass in beiden Versuchen die hellen und dunkeln Streifen ihre Lage gerade vertauscht hatten. Auch das Verschwinden der Interferenz bei Anwendung des Doppelquarz von 1,88 mm Dicke zeigt sich objectiv sehr schön. Wie man erkennt, bieten diese Versuche, welche ja so äusserst wenig

Apparat erfordern, eines der einfachsten Hülfsmittel zum Nachweise der Grundlehren der Interferenz.

Würde man einen Doppelquarz von merklich geringerer Dicke als 1,88 mm anwenden, dessen Drehungen für Gelb also weniger als $\pm 45^0$ betrügen, so würden die Interferenzstreifen noch nicht verschwinden; ihre Lage würde mit derjenigen bei fehlendem Quarz übereinstimmen. Denkt man sich einen anfänglich sehr dünnen Doppelquarz an Dicke zunehmen, so müssen die Interferenzstreifen immer undeutlicher werden, bei der Dicke 1,88 mm ganz verschwinden, bei Ueberschreitung dieser Dicke wieder auftreten, zunächst zwar noch undeutlich, aber schon um den halben Abstand zweier dunklen Nachbarstreifen gegen ihre vorige Lage verschoben. Die Richtigkeit dieser Behauptungen, welche freilich wohl auch unmittelbar einleuchtet, ergibt sich strenger auf dem Wege der Rechnung.

Zu dem Zwecke denken wir zunächst geradlinig polarisirtes Licht angewandt. Die durch die beiden entgegengesetzt drehenden Quarzplatten gegangenen Strahlen treffen im Punkte P unter sehr spitzem Winkel zusammen. Der Einfachheit halber wird angenommen, dieser Winkel sei nicht merklich von Null verschieden, dann können beide Strahlen in P senkrecht auf der Zeichnungsebene stehend gedacht werden. War X die ursprüngliche Schwingungsrichtung, so sind die in P vorhandenen Schwingungsrichtungen unter $\pm \alpha^0$ gegen X geneigt, wenn $\pm \alpha$ die durch beide Quarzplatten oder auf andere Weise hervorgerufenen, entgegengesetzt gleichen Drehungen der Polarisationsebene bezeichnet. Bedeutet nun δ den Wegunterschied beider Strahlen, gerechnet vom Schirme bis zum Punkte des Zusammentreffens (P), ist ferner T die Oscillationsdauer, λ die Wellenlänge des angewandten Lichtes (mittleres Spectralgelb), so lassen sich die Gleichungen der beiden Strahlen im Punkte P schreiben:

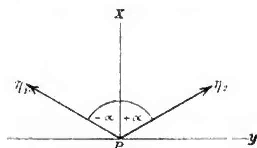


Fig. 2.

$$\eta_1 = \cos 2\pi \frac{t}{T}; \qquad \eta_2 = \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Hier bedeutet η die von dem einzelnen Strahl hervorgebrachte augenblickliche Entfernung des schwingenden Theilchens aus der Ruhelage *P*. Die Amplitute ist der Einfachheit halber $= 1$ gesetzt. Durch Zerlegung eines jeden dieser beiden Strahlen in zwei Componenten, die bezüglich parallel und senkrecht zur ursprünglichen Schwingungsrichtung *X* schwingen, erhält man die vier Strahlen:

$$x_1 = \cos\alpha . \cos 2\pi \frac{t}{T}; \qquad y_1 = -\sin\alpha . \cos 2\pi \frac{t}{T};$$

$$x_2 = \cos\alpha . \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right); \qquad y_2 = \sin\alpha . \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right).$$

Diese vier Theilstrahlen setzen sich paarweise zusammen. Man erhält als längs *X* schwingenden Strahl:

$$x_1 + x_2 = \cos\alpha . \left\{\cos 2\pi \frac{t}{T} + \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right)\right\},$$

und als senkrecht dazu schwingenden Strahl:

$$y_1 + y_2 = \sin\alpha \cdot \left\{- \cos 2\pi \frac{t}{T} + \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{\lambda}\right)\right\};$$

oder nach leichter Umformung:

$$x_1 + x_2 = X = 2\cos\alpha . \cos\frac{\delta\pi}{\lambda} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta}{2\lambda}\right),$$

$$y_1 + y_2 = Y = 2\sin\alpha . \sin\frac{\delta\pi}{\lambda} \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{\delta - \frac{\lambda}{2}}{2\lambda}\right).$$

Nun ist bekanntlich die durch das Zusammenwirken zweier senkrecht aufeinander schwingenden Strahlen erzeugte Intensität:

$$J = \frac{2\pi^2}{T^2}(a^2 + b^2),$$

wenn *a* und *b* die beiden Amplituden bedeuten. Folglich ist die im Punkte *P* vorhandene Intensität:

$$(1) \qquad J = \frac{8\pi^2}{T^2} \cdot \left\{\cos^2\alpha . \cos^2\frac{\delta\pi}{\lambda} + \sin^2\alpha . \sin^2\frac{\delta\pi}{\lambda}\right\}.$$

Dieser Ausdruck soll zur Ermittelung der Intensität zweier Stellen der Interferenzerscheinung angewendet werden,

nämlich erstens der Mitte der ganzen Erscheinung, und zweitens der um einen halben Streifenabstand davon entfernten Stelle. Für ersteren Ort ist $\delta = 0$, für letzteren $\delta = \lambda / 2$. Nennt man die Intensität der Mitte J_m, die der seitlichen Stelle J_s, so wird also:

(2) $$J_m = \frac{8\pi^2}{T^2}\cos^2\alpha; \qquad J_s = \frac{8\pi^2}{T^2}\sin^2\alpha.$$

Diese Formeln sollen auf drei Fälle angewandt werden.

1. Es sei $\alpha = 45^0$, d. h. ausser dem Doppelquarz von 1,88 mm Dicke, der eine Drehung von $\pm 45^0$ erzeugt, sei keine weitere drehende Ursache vorhanden. Dann wird:

$$J_m = J_s = \frac{4\pi^2}{T^2},$$

d. h. die Mitte und der erste seitliche Streifen sind gleich hell; die Helligkeit des ganzen Feldes ist jetzt gleichmässig, wie Gl. (1) unmittelbar lehrt.

2. Es sei $\alpha < 45^0$. Jetzt hat also entweder der Doppelquarz geringere Dicke als 1,88 mm, oder ausser ihm ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche beiden Strahlen eine Drehung von $45 - \alpha^0$ in entgegengesetztem Sinne wie der Quarz ertheilt. Jetzt ist $J_m > J_s$, d. h., die Mitte ist heller als der erste Seitenstreif; die Erscheinung nähert sich derjenigen bei fehlendem Doppelquarz an. Für letzteren Fall, also für die freien Parallelspalten, ist $\alpha = 0$, also $J_m = 8\pi^2 / T^2$; $J_s = 0$; die Mitte ist so hell als möglich, der erste Seitenstreif absolut schwarz.

3. Es sei $\alpha > 45^0$, aber $< 135^0$. Jetzt hat also entweder der Doppelquarz grössere Dicke als 1,88 mm, oder ausser ihm ist noch eine andere Ursache vorhanden, welche in demselben Sinne wie er um weitere $\alpha - 45^0$ dreht. Jetzt ist $J_m < J_s$, d. h. die Mitte ist dunkler als die seitliche Stelle; die Erscheinung nähert sich derjenigen an, welche bei Anwendung eines Doppelquarz von $3^3/_4$ mm auftritt. Für letzteren Fall ist $\alpha = 90^0$, also $J_m = 0$; $J_s = 8\pi^2 / T^2$; d. h. die Mitte wird von einem schwarzen Streifen eingenommen, der erste Seitenstreif ist so hell als möglich.

Diese unter Voraussetzung der Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes abgeleiteten Ergebnisse bleiben nach dem, was eingangs über das natürliche Licht in Erinnerung gebracht wurde, auch bei Anwendung natürlichen Lichtes in Geltung. — Weil im weissen Licht die übrigen Farben gegen das mittlere Gelb sehr an Intensität zurücktreten, so bestätigen sich die obigen Ergebnisse sehr nahe auch mit weissem Licht.

3. Nachweis der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes.

Mit Benutzung der im vorigen Abschnitt besprochenen Erscheinung bietet sich nun als geeignetste Versuchsanordnung zum Nachweis der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes folgende dar. Man lässt die beiden zur Interferenz bestimmten Strahlenbündel natürlichen Lichtes erst durch einen Doppelquarz von 1,88 mm Dicke gehen, wodurch die Interferenzstreifen zum Verschwinden gebracht werden. Sobald man jetzt durch die Drahtrollen, welche die beiden im Wege der zwei Strahlenbündel liegenden Stäbe Faraday'schen Glases umgeben, einen electrischen Strom in der Weise schickt, dass die Drehwirkungen beider Rollen einander entgegengesetzt sind, so müssen die Interferenzstreifen wieder erscheinen, falls wirklich eine electromagnetische Drehung natürlichen Lichtes existirt. Die Lage der auftauchenden Streifen muss aber verschieden sein, je nachdem die electromagnetische Drehung in demselben oder in entgegengesetztem Sinne, wie die durch die betreffende Quarzhälfte hervorgerufene Drehung stattfindet. Die Verschiebung der Streifen beim Uebergang von einer Stromrichtung zur anderen muss einen halben Streifenabstand betragen.

Um diesen Versuch erfolgreich anstellen zu können, braucht man vor allem zwei in allen Beziehungen möglichst gleiche Körper, in denen die electromagnetische Drehung der Strahlen erfolgen soll. Ich wählte dazu zwei parallelepipedische Glasstücke, die in vorzüglicher Beschaffenheit von der optischen Werkstätte des Dr. Zeiss in Jena geliefert wurden. Jeder dieser Stäbe ist 142,5 mm lang, 7,25 mm

breit, 15,0 mm hoch. Die zwei Endflächen eines jeden sind vorzüglich planparallel und fein polirt, die vier langen Seitenflächen sind matt. Beide Stäbe sind aus derselben Glasplatte geschnitten; sie tragen Zeichen, welche erkennen lassen, in welcher Lage beide in der Glasplatte ursprünglich nebeneinander gelegen haben. Im Polarisationsapparat erwiesen sie sich als gänzlich frei von Doppelbrechung. Die benutzte Glassorte geht zwar unter dem Namen „Faraday'sches Glas“, sie ist aber ein reines Bleisilicat (ohne Bor); der Brechungsquotient für Natriumgelb ist 1,72. Jede der beiden Drahtrollen, in welche diese Stäbe gesteckt werden sollten, trägt in sieben Lagen zusammen etwa 400 Windungen eines 2 mm dicken, asphaltirten Kupferdrahtes; die bewickelte Länge der Rolle beträgt ungefähr 150 mm. Der cylindrische Hohlraum jeder Rolle hat 30 mm Durchmesser.

Wenn ein electrischer Strom von etwa 20 Ampères (geliefert von einer Schuckert'schen Compound-Dynamomaschine, welche für gewöhnlich eine Bogenlampe speist) durch eine Rolle ging, so erlitt die Polarisationsebene eines geradlinig polarisirten Strahles beim Durchgange durch einen der in der Rolle steckenden Glasstäbe eine Drehung von etwa 9,2°. Der Strom durfte aber nur kurze Zeit geschlossen sein, wenn nicht starke Erwärmung der Rolle und folglich auch des in ihr steckenden Glasstabes eintreten sollte, wodurch letzterer bald starke, aber natürlich nur vorübergehende Doppelbrechung erlangte.

Um über jeden der beiden Glasstäbe eine Rolle überschieben zu können, ohne dabei eine Störung in der gegenseitigen Stellung der Stäbe herbeizuführen, wählte ich als Träger der Glasstäbe ein 330 mm langes, 21 mm breites Lineal von 6 mm starkem Messing. Dasselbe ist nur in der Mitte unterstützt durch eine ganz kurze starke Messingsäule, die in geeigneter Weise auf einem massiven Grundbrett befestigt ist. So liegt das Messinglineal horizontal und in der richtigen Höhe, um — wenn die Glasparallelepipeda auf ihm stehen — von jedem seiner beiden Enden her das Ueberschieben einer Drahtrolle zu gestatten; letztere wird auf

dem Grundbrett längs einer Führungsleiste hin geschoben, bis sie nahe an die mittlere Tragsäule heranreicht. Die obere Fläche des Messinglineals muss eine möglichst vollkommene Ebene sein. Wenige Millimeter von dem einen Ende dieses Lineals entfernt ist auf ihm ein verticales Messingplättchen mit den beiden parallelen Spalten befestigt. Jeder Spalt ist $^1/_4$ mm weit, der Zwischenraum zwischen beiden beträgt 1 mm.

Die Ausführung eines Versuches gestaltet sich nun folgendermassen. Unmittelbar hinter das Schirmchen mit den parallelen Spalten setzt man beide Glasstäbe auf das Messinglineal, sodass sie sich so genau als möglich berühren, und zwar mit jenen zwei langen Flächen, mit denen sie ursprünglich in der Glasplatte (aus der sie herausgeschnitten sind) nebeneinander lagen. Darauf befestigt man das eine Glasparallelepiped dadurch, dass man Klebwachs in den Winkelraum zwischen seiner äusseren Langseite und dem Messinglineal bringt. Der als Lichtquelle dienende, 2 m oder mehr entfernte Spalt (beleuchtet durch eine Gasflamme) wird den zwei Spalten des Schirmchens parallel gerichtet und so gestellt, dass er in der Erweiterung der Berührungsebene beider Glasstücke liegt. Ob völlige Symmetrie der Aufstellung erreicht ist, controlirt man durch Besichtigung der Interferenzerscheinung mit der Lupe. Der Doppelquarz von 1,88 mm Dicke ist auf der Messingschiene dicht vor dem Schirmchen mit den Spalten aufgestellt, aber zunächst so, dass eine und dieselbe Quarzhälfte vor beiden Spalten steht. Nun zieht man das beweglich gebliebene Glasparallelepiped an dem anderen entlang, bis es etwa mit seiner halben Länge hervorsteht, legt alsdann ein genau berichtigtes schmales Holzlineälchen an seine frei gewordene vorige Berührungsfläche und schiebt das Glasparallelepiped vollends an diesem Holzlineal entlang bis gegen das Ende der Messingschiene hin. Darauf prüft man mit der Lupe, ob die Interferenzstreifen noch deutlich sind. Dies ist meistens n i c h t der Fall; vielmehr pflegen sie entweder ganz verschwunden oder doch höchst undeutlich und schief geworden zu sein. Wenn man aber jetzt durch vorsichtiges Hin- und Herdrehen des

Grundbrettes bewirkt, dass der Lichtspalt und die gewesene Berührungsebene der Glasstäbe wieder möglichst in einer und derselben Verticalebene liegen, so treten die Interferenzstreifen wieder auf. Man kann sie oft dadurch schärfer machen, dass man den Lichtspalt ein wenig aus seiner verticalen Stellung nach rechts oder links dreht.

Nun werden die Rollen vorsichtig übergeschoben und die Stromverbindungen — bis auf eine Unterbrechungsstelle — hergestellt. Nachdem am Ocularmikrometer die Stellen der deutlichsten schwarzen Streifen abgelesen sind, (sie sind in der folgenden Tabelle unter der Ueberschrift „Ursprüngliche Orte“ aufgeführt), gibt man dem Doppelquarz die richtige Stellung, sodass der Rechtsquarz vor dem einen Spalt, der Linksquarz vor dem anderen steht, und überzeugt sich, dass die Streifen wirklich verschwunden sind. Endlich schliesst man den Strom und beobachtet, ob und wo schwarze Interferenzstreifen wieder auftreten. Der von der Dynamomaschine gelieferte Strom wurde durch Ausschaltung alles unnützen Widerstandes immer so stark als möglich gemacht. Der zur electrischen Beleuchtungseinrichtung mitgelieferte Stromstärkemesser nach Uppenborn gestattet nur Stärken bis 20 Ampères abzulesen. Bei den Versuchen schlug nun der Zeiger immer heftig gegen den Grenzstift, sodass die Stromstärke sicher 20 Ampères weit überstieg. Ich habe es aber für entbehrlich gehalten, eine wirkliche Messung der angewandten Stromstärke auszuführen.

So oft ich den Versuch in der beschriebenen Weise ausführte, sah ich im Momente des Stromschlusses stets deutliche Interferenzstreifen auftreten. Hiermit ist die electromagnetische Drehung des natürlichen Lichtes bewiesen.

Wenn die Rollen dabei in entgegengesetztem Sinne umflossen wurden, als in welchem die Schwingungsrichtung des Strahles bei der vorhergegangenen Durchsetzung der Quarzhälfte schon gedreht war (Stromrichtung *a* der folgenden Tabelle), so erschienen die Streifen am ursprünglichen Ort. War die Stromrichtung aber die umgekehrte (Stromrichtung *b*), so erschienen die Streifen um den halben Streifenabstand verschoben.

Hieraus folgt, nach den Entwickelungen am Schluss des vorigen Abschnittes, dass im ersteren Falle die electromagnetische Drehung entgegengesetzt der natürlichen Drehung im Quarz war, im zweiten Falle aber ihr gleich gerichtet. Die electromagnetische Drehung der Schwingungsrichtung im natürlichen Lichtstrahl erfolgt also in demselben Sinne, in welchem der Strom das durchstrahlte Glasstück umfliesst, ganz so, wie es bei Anwendung geradlinig polarisirten Lichtes bekannt ist. Die electromagnetische Drehung natürlichen Lichtes erweist sich also als nicht specifisch verschieden von derjenigen des polarisirten.

Es wird nicht überflüssig sein, die bei einigen Versuchen am Ocularmikrometer abgelesenen Orte benachbarter dunkler Streifen hier mitzutheilen. Bei jedem neuen Versuch war immer dieser oder jener Theil der ganzen Vorrichtung neu eingestellt worden.

Nr. des Versuchs	Ursprüngliche Orte	Orte bei Strom *a*	Orte bei Strom *b*
1.	44 und 48,5	—	46,5 und 51
2.	44 „ 48	44 und 48 (?)	42 „ 46
3.	50,5 „ 55	50 „ 54,5	52,5
4.	50 „ 54	50 „ 54	52 „ 56
5.	50 „ 55	50 „ 55	52 „ 57

Die Streifen sind nicht ganz so deutlich, als wie sie ohne Quarz und ohne Strom auftreten; daher darf die Beleuchtung des Ocularmikrometers auch nur sehr schwach sein, um die Erscheinung nicht zu verdecken. Weil ausserdem die Beobachtungen sehr schnell gemacht werden mussten, wie sogleich begründet werden wird, so darf die Uebereinstimmung der Zahlen dieser Tabelle mit dem zu erwartenden Ergebniss als sehr befriedigend gelten. Uebrigens konnte man sich auch ohne Ablesung der Scalentheile bei schnellem Stromwenden ohne weiteres von der Verschiebung der Streifen überzeugen.

Die Erscheinung wird immer sehr schnell undeutlich, sodass nur wenige Ablesungen nacheinander ausführbar sind; augenscheinlich eine Folge der durch die starke Erwärmung

hervorgerufenen Doppelbrechung der Glasparallelepipede. Bei etwaiger Wiederholung solcher Versuche müsste man also wesentlich dickeren Draht für die Rollen wählen, um die hohe Erwärmung zu vermeiden.

Die Erscheinung lässt sich auch ohne Schwierigkeit objectiv machen, indem man als Lichtquelle den vom Heliostaten her beleuchteten Spalt im dunkeln Zimmer anwendet und die Beobachtungslupe durch einen mit Scala versehenen weissen Auffangschirm ersetzt. So erhielt ich Ergebnisse, die mit den vorigen durchaus übereinstimmen.

Einen Versuch führte ich auch ohne Anwendung des Doppelquarzes aus. Die von vornherein vorhandenen Streifen hätten bei Stromschluss verblassen und bei hinreichender Stromstärke verschwinden müssen; aber der Strom war hierzu nicht stark genug: ich konnte kaum eine nennenswerthe Schwächung der Streifenschärfe beobachten. Diese Methode empfiehlt sich übrigens auch deswegen nicht, weil eine Verwischung der Streifen auch unabhängig von der Drehwirkung lediglich infolge der durch Erhitzung eintretenden Doppelbrechung der Gläser stattfindet.

Wollte man den absoluten Betrag der electromagnetischen Drehung natürlichen Lichtes messen, so könnte man sich mit Vortheil eines Doppelquarzes von veränderbarer Dicke (aus zwei keilförmigen Doppelquarzen gebildet) bedienen. Freilich würde man immer nur den Ueberschuss der im Glase auftretenden Drehung über diejenige in der Luft ermitteln, weil innerhalb jeder Rolle der eine Strahl durch Glas, der andere durch Luft geht. Aber die Drehung in Luft darf ja als unerheblich vernachlässigt werden. Gross dürfte übrigens die so zu erreichende Genauigkeit nicht sein. Und da es ausserdem nach den im vorigen gewonnenen Ergebnissen kaum einem Zweifel unterliegt, dass der Drehbetrag mit demjenigen für polarisirtes Licht übereinstimmt, so bin ich dieser Aufgabe überhaupt nicht näher getreten.

Die Ergebnisse der Arbeit sind folgende:

1. Es ist nachgewiesen, dass electromagnetische Kräfte auf natürliches Licht in entsprechender Weise wie auf polarisirtes drehend einwirken.

2. Es ist eine neue einfache Interferenzerscheinung beschrieben.

3. Die bisherige Ansicht vom Wesen des natürlichen Lichtes im Vergleich zum polarisirten hat sich durch die Versuche über Drehung der natürlichen Lichtstrahlen sowohl ohne als mit Hülfe electromagnetischer Kräfte als durchaus zutreffend erwiesen.

Jena, im December 1885.

VII. *Ueber die Bestimmung der Capillarconstanten von Flüssigkeiten; von G. Quincke.*

1. Mehrere in den letzten Jahren veröffentlichte Aufsätze über Capillarität haben einzelne Methoden und Resultate meiner Untersuchungen auf demselben Gebiete als ungenau bezeichnet.

Da mein Stillschweigen als Zustimmung gedeutet werden könnte, so sehe ich mich veranlasst, Folgendes zu erwidern.

Meine sämmtlichen seit dem Jahre 1858 in Poggendorff's und Wiedemann's Annalen der Physik erschienenen Arbeiten über Capillaritätserscheinungen stehen in enger Beziehung zu einander und müssen als zusammengehörig beurtheilt werden. Die Angriffe richten sich aber meist gegen einzelne Theile derselben und finden ihre Widerlegung an anderen Stellen, die meine Gegner nicht zu kennen scheinen.

Zur Entscheidung einer Frage auf dem schwierigen Gebiet der Capillarität habe ich niemals eine einzige Methode, sondern stets mehrere Methoden benutzt, die im allgemeinen zu denselben Resultaten führten.

Ich habe aus dem verticalen Abstand von Kuppe und Bauch flacher Flüssigkeitstropfen in Luft oder flacher Luftblasen in einer Flüssigkeit die Capillarconstanten der freien Flüssigkeitsoberfläche abgeleitet und zum Theil grössere Zahlenwerthe als andere Beobachter gefunden.

Da die zur Rechnung benutzten Formeln eigentlich nur für unendlich grosse Tropfen oder Blasen gelten, soll ich den Einfluss des Durchmessers der flachen Tropfen oder Blasen vernachlässigt oder unterschätzt haben.

Dabei wird gewöhnlich meine Abhandlung vom Jahre 1870 „über Capillaritätserscheinungen an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten"[1]) citirt und übersehen, dass ich schon 1858 an flachen Tropfen von ganz reinem Quecksilber im luftleeren Raum die Capillarconstante α mit Berücksichtigung der Tropfendurchmesser bestimmt und im Mittel gefunden hatte[2]):

$$a = 2{,}8 \text{ mm}, \qquad a^2 = 7{,}84 \text{ qmm}, \qquad \alpha = 53{,}1 \text{ mg}.$$

Die dabei benutzte Methode, den Einfluss des Durchmessers zu berücksichtigen, ist der von Hrn. Worthington[3]) angegebenen in mancher Beziehung ähnlich.

Da man aber erfahrungsmässig oft Tropfen hat, deren Gestalt von einer Rotationsfläche abweicht, so treffen die Voraussetzungen der Correctionsrechnung nicht zu. Ich habe daher auch bei sehr grossen, flachen Quecksilbertropfen von 370 bis 1440 g Gewicht, die auf einer horizontalen Glasplatte in Luft lagen, die ganze Höhe K oder den verticalen Abstand von Kuppe und Bauch $K - k$ gemessen und dabei gefunden[4]):

$$a = 2{,}659 \text{ mm}, \qquad a^2 = 7{,}07 \text{ qmm}, \qquad \alpha = 48 \text{ mg}.$$

Hr. Worthington[5]) berechnet aus meinen (für einen anderen Zweck bestimmten) Beobachtungen vom Jahre 1877 an flachen Quecksilbertropfen in Luft $\alpha = 50{,}28$ mg; Hr. Magie[6]) findet mit Messungen von Depression und Krümmung der Quecksilberoberfläche in Capillarröhren $\alpha = 46$ mg.

Ich halte es bei den von mir ausführlich nachgewiese-

1) G. Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 1—89. 1870.
2) G. Quincke, Pogg. Ann. **105.** p. 1—48. 1858.
3) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) **20.** p. 54. 1885. Beibl. **9.** p. 710.
4) G. Quincke, Pogg. Ann. **105.** p. 37. 1858.
5) A. M. Worthington, Phil. Mag. (5) **20.** p. 66. 1885. Beibl. **9.** p. 710.
6) W. F. Magie, Wied. Ann. **25**, p. 428. 1885.

nen Schwierigkeiten, in freier Luft Metallflächen rein zu erhalten[1]), und bei dem Einfluss, den sehr geringe Mengen condensirter fremder Flüssigkeiten auf die Gestalt flacher Quecksilbertropfen ausüben[2]), für wahrscheinlich, dass die Messungen in freier Luft zu kleine Werthe ergeben haben.

Da ich bei meinen Methoden kürzere Zeit für eine vollständige Messung brauche, als andere Beobachter mit anderen Methoden, so ist die eben frisch gebildete Quecksilberfläche noch nicht so stark verunreinigt, und ich finde α etwas grösser, als jene.

Wenn Hr. Bashforth[3]) durch sorgfältige Messungen an kleinen Quecksilbertropfen von 0,259 bis 1,556 g Gewicht auf ebenen Glasflächen findet:

$$a = 2{,}240 \text{ mm}, \qquad a^2 = 5{,}014 \text{ qmm}, \qquad \alpha = 34 \text{ mg},$$

so ist dies ein so kleiner Werth der Capillarconstante des Quecksilbers, wie er kaum von anderen Beobachtern gefunden worden ist, und wie ihn ein mit einer sehr dünnen Oelschicht überzogener Quecksilbertropfen zeigen muss. Für diesen Ueberzug mit einer dünnen, fremden Flüssigkeitsschicht spricht auch der Umstand, dass die von Hrn. Bashforth gemessenen Tropfen lange Zeit, einmal 88 Stunden, an freier Luft liegen konnten, ohne ihre Gestalt zu ändern oder andere Werthe von α zu geben, was ich bei reinem Quecksilber niemals beobachtet habe.

2. Für Wasser habe ich an einer verticalen cylindrischen benetzten Glaswand von 50 mm Durchmesser im luftleeren Raum gefunden[4]):

$$a = 4{,}096 \text{ mm}, \qquad a^2 = 16{,}77 \text{ qmm}, \qquad \alpha = 8{,}365 \text{ mg}$$

und an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser, für welche eine Correctionsrechnung unnöthig ist[5]):

1) Quincke, Wied. Ann. 2. p. 161. 1877.

2) Quincke, Pogg. Ann. 139. p. 33 u. 67. 1870.

3) F. Bashforth, An attempt to test the theories of capillary action by comparing the theoretical and measured forms of drops of fluid. 4°. Cambridge. p. 73—80. 1883.

4) Quincke, Pogg. Ann. 135. p. 640. 1868.

5) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 374. 1877.

bei Wasser	$a = 3{,}975$ mm,	$a^2 = 15{,}80$ qmm,	$\alpha = 7{,}881$ mg,
Alkohol	2,441	5,96	2,354.

Diese Werthe stimmen nahezu mit denen überein, die Hr. Magie[1]) kürzlich als Mittelwerthe aus meinen Beobachtungen vom Jahre 1870 an flachen Luftblasen in Wasser und Alkohol mit einer Poisson'schen Formel berechnet hat:

für Wasser	$a^2 = 15{,}822$ qmm,
für Alkohol	5,920 „

Sie sind aber erheblich grösser als die Zahlen, welche Hr. Magie[2]) durch Messung der Depression und Krümmung von Flüssigkeitsoberflächen in Capillarröhren gefunden hat:

für Wasser	$a^2 = 14{,}453$ qmm	$\alpha = 7{,}226$ mg,
für Alkohol	5,599	2,214.

Die Zahlenwerthe des Hrn. Magie entsprechen etwa denjenigen, die ich und andere Beobachter, wie z. B. Hr. Volkmann aus der Messung capillarer Steighöhen in Glasröhren von bekanntem Durchmesser gefunden haben, wenn man den Randwinkel $= 0$ annimmt.

3. Nun habe ich schon vor zehn Jahren versucht, diese mangelhafte Uebereinstimmung verschiedener Beobachtungsmethoden aufzuklären.[3])

Man kann nämlich die Messungen an flachen Luftblasen von 100 mm Durchmesser benutzen, um genaue Bestimmungen der Capillarconstanten von Wasser, Alkohol oder Lösungen von Salzen in diesen Flüssigkeiten zu erhalten, ohne zeitraubende und nicht ganz einwurfsfreie Correctionsrechnungen nöthig zu haben.

An flachen Luftblasen von 20 bis 100 mm Durchmesser wurden in reinem Wasser oder Alkohol K und $K-k$ direct gemessen und das Verhältniss von K und $K-k$ zu densel-

1) W. F. Magie, Wied. Ann. **25.** p. 437. 1885.
2) W. F. Magie l. c. p. 432.
3) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 337—374. 560—588. 1877.

ben Grössen bei einer Luftblase von 100 mm oder unendlich grossem Durchmesser empirisch bestimmt. Da die wässrigen oder alkoholischen Salzlösungen nahezu dieselbe specifische Cohäsion wie Wasser oder Alkohol haben, so ist die Gestalt der Luftblasen und das Verhältniss der Grössen K und $K - k$ auch nahezu dasselbe, wie bei diesen reinen Flüssigkeiten. Aus den Messungen von K und $K - k$ an Luftblasen von bekanntem, endlichem Durchmesser konnte daher der Werth derselben Grösse für unendlich grosse Luftblasen durch einfache Interpolation gefunden werden.

Ich halte diese Methode, den Einfluss des Durchmessers von flachen Luftblasen bei der Bestimmung der Capillarconstanten zu berücksichtigen, noch heute für ebenso genau, als die mir bekannten Correctionsrechnungen. Man findet aber meist α grösser, als mit capillaren Steighöhen in Glasröhren, und ich habe daraus den Schluss gezogen, dass der Randwinkel der freien Flüssigkeitsoberfläche gegen Glas nicht 0^0 ist, wie die Rechnung voraussetzt.

Die Messungen an flachen Luftblasen erlauben nämlich auch den Randwinkel θ an der oberen Basis der Luftblasen zu berechnen. Wenn man die mittlere Steighöhe h derselben Flüssigkeiten vom specifischen Gewicht σ in Capillarröhren vom Radius r misst, so ist der Werth:

$$(\alpha) = r h \cdot \frac{\sigma}{2}$$

nahezu $= \alpha \cos \theta$, wenn dies Product aus den Messungen an flachen Luftblasen (mit Berücksichtigung des Durchmessers) berechnet wird.

Dies Resultat lässt sich auch so aussprechen: bei flachen Luftblasen unter einer Glasplatte und bei Flüssigkeitsoberflächen in Glasröhren ist der Randwinkel nahezu derselbe, wie es die Theorie verlangt.

Bei Glas und Wasser oder wässrigen Salzlösungen fand sich[1]) der Randwinkel θ etwa zwischen 20 und 30^0, aber nicht 0^0, wie es gewöhnlich angenommen wird, und wie es auch die

1) Quincke, l. c. p. 371.

Herren Worthington[1]), Magie[2]), Traube[3]), Schiff[4]), Volkmann[5]) annehmen.

Mit der blossen Behauptung, dass bei den betreffenden Versuchen der Randwinkel 0 gewesen sei, ist nichts bewiesen, um so weniger, als ich diesen Randwinkel ausserdem direct mit dem Goniometer gemessen und gezeigt habe, dass seine Grösse von sehr dünnen Flüssigkeitsschichten abhängt[6]), die auf der Glaswand sich ausbreiten und das sogenannte Kriechen der Salze oder die electrische Leitung an der scheinbar trockenen Glasfläche bewirken.[7])

Wenn so verschiedene Methoden mit langen Versuchsreihen zu demselben Resultat führen, scheint es mir doch gewagt, aus ein Paar Messungen den entgegengesetzten Schluss zu ziehen.

Warum Hr. Magie[8]) mit den ihm von Hrn. v. Helmholtz angegebenen Methoden, die keine Voraussetzung über den Randwinkel machen, kleinere Werthe findet, als ich mit flachen Luftblasen oder capillaren Steighöhen (wenn man die Grösse des direct gemessenen Randwinkels berücksichtigt) vermag ich nicht zu sagen. Ich selbst habe zufälligerweise schon vor beinahe 30 Jahren und in neuerer Zeit wiederholt dieselben Methoden benutzt und auch den Krümmungsradius der capillaren Oberflächen durch Spiegelung eines Objectes von bekannter Grösse in bekannter Entfernung gemessen. Leider habe ich aber dabei nicht dieselbe Genauigkeit, wie bei den von mir veröffentlichten Methoden erreichen können. Wie Hr. Magie die Schwierigkeiten der Beleuchtung des Objectes und der Reflexion des Lichtes an den Wänden der Capillarröhre vermieden hat, konnte ich aus seiner Mitthei-

1) Worthington, Phil. Mag. (5) **20.** p. 65. 1885. Beibl. **9.** p. 710.
2) Magie, Wied. Ann. **25.** p. 429. 1885.
3) Traube, Journ. f. prakt. Chem. **31.** p. 192. 1885. Beibl. **9.** p. 613.
4) Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **15.** p. 2965. 1882. Lieb. Ann. **223.** p. 63. 1884. Beibl. **7.** p. 228; **8.** p. 457.
5) Volkmann, Wied. Ann. **17.** p. 355. 1882.
6) Quincke, Wied. Ann. **2.** p. 157. 1877.
7) Quincke, l. c. p. 176 u. 182.
8) Magie, Wied. Ann. **25.** p. 432. 1885.

lung nicht ersehen. Vielleicht waren die von ihm verwendeten Flüssigkeiten auch nicht ganz rein. Die von Hrn. Magie benutzte Methode, Quecksilber im Vacuum zu destilliren, um es rein zu erhalten, ist unvollkommen, da die fremden Metalle theilweise von den Quecksilberdämpfen mitgeführt werden. Ich hatte daher für meine Messungen das Quecksilber aus reinem Quecksilberoxyd durch Destillation in einer Porzellanretorte hergestellt.

Dass man trotz der entgegengesetzten Ansicht der Herren Bashforth[1]) und Volkmann[2]) bei einiger Uebung sehr wohl im Stande ist, die Höhen von Blasen und Tropfen genau zu messen, beweist die Uebereinstimmung der Resultate verschiedener Beobachter, die in den von mir geleiteten Laboratorien seit Jahren ähnliche Messungen angestellt haben. Freilich muss man die Objecte passend beleuchten durch ein nahezu horizontales Lichtbündel von wenig grösserem Querschnitt, als das Object selbst.

Wenn mir weiter vorgeworfen wird[4]), dass ich bei Bestimmung der capillaren Steighöhe den Einfluss des Meniscus nicht berücksichtigt hätte, so ist das ein Irrthum. Ich ziehe nur vor, das Volumen des Meniscus nach dem Augenmaass zu schätzen, statt es zu berechnen, weil dies schneller geht und ganz genügende Genauigkeit gewährt.

In der Tabelle XI oder bei den Rechnungen über Capillarconstanten der Salzlösungen verschiedener Concentration[4]) habe ich für reines Wasser, das direct für diesen Zweck aus der Mineralwasserfabrik von Struve und Soltmann (Dr. Th. von Fritzsche) in Frankfurt a. M. bezogen war, $\alpha = 8{,}415$ oder 8,3 mg angegeben — also grösser, als nach den directen Messungen an den grössten Luftblasen in einer anderen Sorte destillirten Wassers. Dabei hat mich die Ueberlegung geleitet, dass in dem mit Siegellack gekitteten grossen Glastrog das Wasser nicht so rein sein konnte, als in dem aus geschliffenen Glasplatten bestehenden Stein-

1) Bashforth, An attempt. etc. 4°. Cambridge. p. 10. 1883.
2) Volkmann, Wied. Ann. 17. p. 378. 1882.
3) R. Schiff, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 15. p. 2966. 1882.
4) Quincke, Pogg. Ann. 160. p. 371. 1877.

heil'schen Troge, der nur Luftblasen bis zu 50 mm Durchmesser zu messen gestattet.

Quecksilber und Wasser oder wässrige Salzlösungen sind aber gerade die Flüssigkeiten, bei denen α verhältnissmässig gross und also schwer zu bestimmen ist, weil hier fremde Substanzen am leichtesten einen störenden Einfluss haben können.

Uebrigens gibt auch für andere Flüssigkeiten die Methode der capillaren Steighöhen leicht zu kleine Werthe der Capillarconstante, wenn der Randwinkel nicht 0^0 ist.

4. Dagegen geben die Methoden, welche mit Wägungen die Capillarconstanten bestimmen, dieselben Resultate, wie die mit flachen Luftblasen.

So hat Sondhauss[1]), welcher horizontale Ringe aus dünnem Draht an einer Wage aufhing, die Ringe dann die freie Oberfläche von Wasser oder Quecksilber berühren liess und die Gewichte bestimmt, welche ein Abreissen der Ringe herbeiführten, gefunden:

für Wasser $\alpha = 8$ bis 9,5 mg
für Quecksilber $\alpha = 50$ bis 55 mg,

also Zahlen, welche den von mir an flachen Tropfen oder Blasen bestimmten nahezu gleich sind.

Ebenso fand Wilhelmy[2]) durch Wägung verticaler, theilweise eingetauchter Glasplatten:

für Wasser $\alpha = 7{,}945$ mg für Alkohol $\alpha = 2{,}325$ mg.

Hr. Röntgen[3]) hat zwar die Richtigkeit dieser Wilhelmy'schen Versuche in Zweifel gezogen. Ich kann aber diesem Urtheil über die Versuche um so weniger zustimmen, als ich persönlich Zeuge von der grossen Gewissenhaftigkeit gewesen bin, mit der sie angestellt worden sind. Die damit bestimmten, zu jener Zeit theilweise noch unbekannten, Capillarconstanten sind auch mit den nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten in Uebereinstimmung.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, dass bei diesen

1) Sondhauss, Pogg. Ann. Ergbd. 8. p. 289 u. 296. 1878.
2) Wilhelmy, Pogg. Ann. 119. p. 186 u. 211. 1863.
3) W. C. Röntgen, Wied. Ann. 3. p. 323. 1878.

Versuchen das Gewicht der an der eingetauchten Platte durch Capillarkräfte gehobenen oder aufgestiegenen Flüssigkeit um so grösser gefunden wurde, je tiefer die Platte in die Flüssigkeit eintauchte und dass der richtige Werth der Capillarconstante einer möglichst wenig eingetauchten Platte entspricht. Schon damals hat Wilhelmy die Erklärung dieser Thatsache durch eine Verdichtung der Flüssigkeit an der Oberfläche der festen Platte als nicht unbedenklich angesehen[1]) und ist nur durch den Tod verhindert worden, die Untersuchung weiter fortzusetzen. Nach unseren jetzigen Kenntnissen ist eine Erklärung durch Oberflächenverdichtung der Flüssigkeit wohl nicht wahrscheinlich. Es erscheint mir nicht unmöglich, dass Wirbelbewegungen, die beim Loslassen der Wage und plötzlichem Senken des Wagebalkens und der eingetauchten festen Platte in der Flüssigkeit entstanden, die Erscheinung hervorgerufen haben können.

5. In bestimmten Fällen kann es vortheilhaft sein, flache Tropfen oder Blasen zu untersuchen, bei denen K und $K-k$ möglichst gross sind, bei denen der Durchmesser nahezu $7{,}5a$ mm beträgt.[2]) Bei solchen Tropfen oder Blasen hat eine Aenderung des Durchmessers den geringsten Einfluss auf die Gestalt, und jede durch elastische Nachwirkung oder fremde Substanzen bewirkte Abnahme von K oder $K-k$ lässt mit Sicherheit, ohne Rücksicht auf den Durchmesser, auf eine Aenderung der Capillarconstante α schliessen.

Häufig wird es ja, wenn der Randwinkel 0 ist, wie z. B. bei ätherischen Oelen und Glas, bequemer sein, mit Capillarröhren statt mit flachen Tropfen und Blasen oder mit Wägungen die Capillarconstanten zu bestimmen.

6. Endlich hätte ich noch die Capillarconstante oder Oberflächenspannung α_{12} an der gemeinschaftlichen Grenze zweier Flüssigkeiten 1 und 2 zu besprechen. Hr. Worthington[3]) wirft mir vor, dass ich auch hier die Methode flacher Tropfen und Blasen benutzt hätte, ohne den Einfluss des Durchmessers genügend zu berücksichtigen. In § 5 meiner

1) Wilhelmy, l. c. p. 211.
2) Quincke, Pogg. Ann. **160.** p. 356 u. 570. 1877.
3) Worthington, Phil. Mag. **20.** p. 52. 1885.

Abhandlung sei zwar ganz richtig angegeben, warum meine Zahlen zu gross wären, ich hätte aber die Grösse der Correction unterschätzt und die Berechnung der genauen Werthe unterlassen.

Das erstere ist wohl wenig wahrscheinlich, da ich oben den Nachweis geführt habe, dass ich für freie Flüssigkeitsoberflächen den Einfluss auch der Grösse nach gekannt habe. Das letztere unterblieb, weil die Constante α_{12} allmählich abnimmt, wenn die zusammengebrachten Flüssigkeiten 1 und 2 längere Zeit in Berührung sind und sich gegenseitig auflösen.[1]) Meine Messungen haben aber als erste Versuche auf diesem Gebiete längere Zeit in Anspruch genommen, und die auf unendlich grossen Durchmesser reducirten Werthe von α_{12}, welche Hr. Worthington in seiner neuen Tabelle[2]) aufführt, sind daher zu klein.

Uebrigens sind in jener Abhandlung noch vier andere Methoden angegeben, α_{12} zu bestimmen, darunter zwei Methoden mit Capillarröhren. Bei dem Gewicht, das sonst auf Versuche mit Capillarröhren gelegt wird, hätte ich wohl erwarten dürfen, diese Versuche mit Bezug auf die gemeinschaftliche Grenze zweier Flüssigkeiten auch erwähnt zu sehen.

Indem für freie Flüssigkeitsoberflächen, ebenso wie für gemeinschaftliche Grenzflächen zweier Flüssigkeiten, die Correctur auf unendlich grossen Durchmesser der Tropfen und Blasen unterblieb, waren die Versuche so angeordnet, dass ich sie vergleichen und die uncorrigirten Zahlen sehr wohl für meine Schlussfolgerungen benutzen konnte, ohne einen merklichen Fehler zu begehen — was auch Hr. Worthington selbst zugibt.[3])

Heidelberg, den 7. December 1885.

---

1) Quincke, Pogg. Ann. **139.** p. 18. 1870.
2) Worthington, l. c. p. 66.
3) Worthington, l. c. 66.

VIII. *Ueber die relative Permeabilität verschiedener Diaphragmen und deren Verwendbarkeit als dialytische Scheidewände; von Alois Zott.*

(Aus dem physikalischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. II Fig. 8—18.)

Bis jetzt galt nach Graham's[1]) Autorität als ausgemacht, dass käufliches, dünnes Pergamentpapier das zweckmässigste Material für einen Dialysator sei. Die folgenden Versuche, unternommen auf Anregung meines hochgeschätzten Lehrers, Hrn. Prof. von Beetz, bezweckten in erster Linie, verschiedene Stoffe auf ihre relative Brauchbarkeit als dialytische Scheidewände zu untersuchen.

Litteratur.

Vergleichende Daten über die Brauchbarkeit einzelner Stoffe zur dialytischen Trennung ergaben sich nur wenige, trotzdem natürlich auch einschlägiges Material aus osmotischen Untersuchungen mit in Betracht gezogen wurde. Die frühesten mir bekannt gewordenen, hierher gehörigen Versuche sind veröffentlicht von Cloetta[2]), der ein Gemisch von Kochsalz und Glaubersalz durch Schweinsblase und Herzbeutel diffundiren liess und zu dem Schlusse kam: „Die Versuche zeigen, dass die Membranen in der That ein Vermögen besitzen, das die alten Aerzte mit dem Namen des „Wahlvermögens bezeichnen; denn das Kochsalz drückt bei der Imbibition das Glaubersalz herunter, ohne sein eigenes Aufnahmeverhältniss zu ändern. Umfassender, aber mit geringer experimenteller Sorgfalt angestellt, sind die Versuche von A. Morin[3]), der durch Kuhplacenta, Darmstücke, Goldschlägerhäutchen und Tongefässe als Diaphragmen, Eiweiss,

---

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 7. 1862.

2) Cloetta, Zürich. Inauguraldissert. 1851.

3) A. Morin, Mém. d. l. Soc. d. Phys. et d'hist. nat. de Génève. **13.** p. 250—278. 1852.

Gummi, Zucker und Milch theils einzeln, theils im Gemische diffundiren liess und als merkwürdiges Ergebniss der letzteren Versuchsanordnung u. a. über seine Diaphragmen bemerkt: „Sie schlossen die Gelatine aus und stiessen den Gummi zurück, liessen aber den Zucker hindurchgehen, wie wenn sie die Eigenschaft hätten, zwischen den ihnen in der Lösung dargebotenen Substanzen zu wählen.“

Dann machte 1855 Dubrunfaut die Beobachtung, dass gelöste Substanzen durch Diffusion getrennt werden können. Obwohl nun hier bereits unverkennbar von dialytischen Vorgängen die Rede ist, so war es doch Graham[1]) vorbehalten, auf diesen Gebieten bahnbrechend vorzugehen. Er schuf den Namen Dialyse, sowie den Dialysator aus Pergamentpapier und zeigte dessen Verwendbarkeit durch so vielfach variirte Versuche, dass keine spätere einschlägige Publication auch nur annähernd mehr die Bedeutung dieser grundlegenden, epochemachenden Arbeit erreichte.

E. Guignet[2]) ersetzte das Pergamentpapier behufs dialytischer Scheidung durch eine porröse Thonzelle und empfiehlt letztere besonders für solche Lösungen, welche organische Häute zerstören würden. Hugzinger[3]) beschreibt einen Dialysator, der nur aus Pergamentpapier besteht und mittelst Chromgelatine (erhalten durch Zufügung von 3 — 5 Proc. Kaliumchromat zu einer 15procentigen Gelatinelösung) zu rechteckigen Düten verklebt wird.

Botkin[4]) verwandte mit Eiweiss geschlossene Glascylinder. A. Heinsius[5]) stellte einen Dialysator her, indem er ein viereckiges Päckchen aus Pergamentpapier um einen viereckigen Rahmen aus Glasstäben befestigte.

Reveille[6]), sowie B. C. Woodcock[7]) benutzten Gelatine als Dialysator, indem ein Würfel davon, in das Lösungsge-

1) Graham, Phil. Trans. 1861. p. 183; Lieb. Ann. **121**. p. 1—79. 1862.

2) E. Guignet, Compt. rend. **55**. p. 740 — 742. 1862. Zeitschr. f. Chem. p. 723—725. 1862.

3) Hugzinger, Naturforscher. **11**. 1877.

4) Botkin, Virchow's Archiv. **20**. p. 26—42. 1860.

5) A. Heinsius, Ber. d. Chem. Ges. **12**. p. 1675. 1879.

6) Reveille, Compt. rend. **60**. p. 453. 1865.

7) B. C. Woodcock, Chem. News. (5) **50**. p. 79 u. 80. 1882.

misch gebracht, die leichter diffundirenden Stoffe in sich aufnahm. Ausserdem wurden fast alle Versuche über Dialyse mit über Holz- oder Kautschukreife gespanntem Pergamentpapier angestellt, welcher Stoff somit seit Graham fast ausschliesslich als Diaphragma benutzt wurde. Zu osmotischen Untersuchungen wurden anfangs nur thierische Membranen (wie Blasen, Herzbeutel u. s. w.) verwendet, und auch gegenwärtig bedienen sich noch Forscher derselben, so in neuester Zeit Enklaar[1]), der Hasen- und Kaninchenblasen benutzte. Graham[2]) versuchte ausserdem thierischen Schleim, Pergamentpapier und Thonzellen, ferner Gyps, Kohle und gegerbtes Leder. W. Schumacher[3]) verwandte Scheidewände aus Collodium und Baranetzky[4]), solche aus Pryoxilin und Celluose; Wiebel[5]) untersuchte ferner die dialytischen Eigenschaften von Thon und Bimssteinplatten verschiedener Stärke.

Traube[6]) entdeckte die Niederschlagsmembranen und eröffnete damit ein ganz neues Gebiet osmotischer Untersuchungen, während Pfeffer[7]) solche Niederschlagsmembranen auf Thonzellen auflagerte und damit hochinteressante Resultate erzielte. Doch sind diese Niederschlagsmembranen, trotz ihres unvergleichlichen Vorzuges absoluter Homogenität[8]), wenigstens für praktische Dialyse, im Sinne Graham's nicht wohl zu verwenden, weil bei ihnen, da sie nicht nur dünner, sondern auch weit dichter sind, als andere gebräuchliche Scheidewände, die Erscheinungen der Endosmose zwar in sehr gesteigertem Grade, die der Permeabilität aber nur be-

1) Enklaar, Chem. Centralbl. **14.** p. 100—105. 1883.

2) Graham, Phil. Trans. 1854. p. 177—228; Ann. de chim. et de phys. (5) **50.** p. 1. 1855.

3) W. Schuhmacher, Pogg. Ann. **110.** p. 337—370. 1860.

4) Baranetzky, Pogg. Ann. **147.** p, 195—245. 1872.

5) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaften, herausgegeben vom naturwissenschaftl. Vereine in Hamburg. (2) **7.** p. 65 bis 178. 1883.

6) Traube, Reichert - Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 87—152.

7) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

8) Traube l. c. p. 103.

deutend geschwächt und für je verschiedene Membranbildner durchaus verschieden auftreten.

Ein Diaphragma soll, um den Anforderungen an die Scheidewand eines Dialysators zu entsprechen, unschwer zu beschaffen, möglichst homogen, für Wasser bei mässigem Drucke mechanisch undurchdringbar, für Salze und krystallisirende Körper überhaupt, aber leicht permeabel sein; lässt es sich dann noch mühelos wasserdicht an dem Dialysator befestigen, und bleibt es auch bei längerem Gebrauche straff gespannt, so ist damit wohl allen Anforderungen entsprechend genügt. Ueber die relative Permeabilität der verschiedenen Diaphragmen finden sich nur ganz wenige Angaben. So bei Graham[1]) für Pergamentpapier und thierischen Schleim das Verhältniss 3:2; bei Baranetzky[2]) für Pergamentpapier, Blase, Celluose und Pyroxilin die Verhältnisszahlen 26,985 : 27,934 : 23,85 : 38,9 bei J. Brunhes[3]) für 4—6 cm dicke Sandschichten, schwefelsauren Baryt und geglühtes Porcellan, die Zahlen:

1 : 0,000 165 : 0,000 010 21.

Ich beschloss deshalb zunächst dieselbe Lösung durch verschiedene Membrane und poröse Platten unter gleichen äusseren Umständen diffundiren zu lassen, um so die relative Permeabilität derselben kennen zu lernen.

Beschreibung der Apparate.

Meine Versuche erstreckten sich anfangs auf Marmor und Sandstein, Thonzellen, Ahorn und Fichtenholz, Kork, Kohle, Kautschuk, Asbest, Papiermaché, dünnes und starkes Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen.

Marmor, Sandstein und Kohle verwandte ich in Gestalt von 6, 12 und 12 mm dicken und 15, 12 und 12 cm im Durchmesser haltenden kreisrunden Platten, die mit einem Kautschukreif wasserdicht umspannt waren, dessen Ränder oben etwa 2 cm vorstanden, um die Flüssigkeit aufgiessen zu

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 34. 35. 1862.

2) Baranetzky, l. c. p. 222.

3) J. Brunhes, Récherches expérimentales sur le passage de liquides par Brunhes. Toulouse 1881. p. 138.

können. Flächeninhalt der Scheidewand 176,7 und 113,09 qcm. Die Thoncylinder (gewöhnliche Zellen eines Groveelementes) hatten einen inneren Durchmesser von 3,03 cm; eine Wandstärke von $1^1/_2$ — $1^1/_4$ mm und bei einem Flüssigkeitsinhalt von 30 ccm eine wirksame Diffusionsfläche von 46,486 qcm.

Kautschukmembrane spannte ich einfach über Holzreifen, während Ahorn und Fichtenholz aus massiven, 14 cm im Durchmesser haltenden Cylindern bis auf 4 mm Bodenstärke ausgedreht wurden, und rings ein etwa 1 cm starker und 2 cm hoher Rand stehen blieb, der die Gefässwand bildete. Flächeninhalt der Scheidewand 113 qcm. Kork wurde behufs möglichster Vermeidung zufälliger Porosität in zwei je 2 mm dicken Platten aufeinander gelegt und dann in vorerwähnte Holzgefässe, von deren Boden nur 1 cm breiter Rand belassen worden war, mittelst Siegellack eingekittet.

Gegerbtes Rindsleder wurde in Scheiben von 2 mm Stärke, Asbest in solchen von 0,75 und 1,5 mm Stärke (Gewicht des Quadratmeters 625 und 1140 g), Papiermaché in eigens zu diesem Zwecke hergestellten Platten von 2 und 4 mm Stärke verwendet.

Alle diese Diaphragmen wurden zwischen zwei mit kreisrunden Ausschnitten versehene Glasscheiben gekittet und um den Rand ein nach oben und unten übergreifender Kautschukstreifen befestigt; auf die obere Glasscheibe kittete ich dann, als Aufnahmegefäss der Flüssigkeit, ein Präparatenglas, das abgesprengt und geschliffen worden war und mit seiner unteren Oeffnung 8 cm genau auf den Ausschnitt der Glasscheiben passte. Ein schmaler, starker Gummistreifen um das Ganze geschlungen, gab bequeme Handhabe und Aufhängevorrichtung, während drei kleine Pflöckchen aus hartem Holze, unter die vorspringende Glasscheibe gelegt, ein zu tiefes Herabsinken des Gefässes hinderten. Pergamentpapier, Schweinsblase und Goldschlägerhäutchen endlich spannte ich in hergebrachter Weise über ebenerwähnte abgesprengte Präparatengläser; wurde die Glaswand erst mit verdünntem Schellackfirniss bestrichen und die Membran dann mit feinem starken Zwirn aufgebunden, so war absolut wasserdichter Verschluss hergestellt. Flächeninhalt der Scheidewand 50,26 qcm. Das dünnere Pergamentpapier war, wenigstens was das Ge-

wicht betrifft, dem von Graham angewandten nahezu gleich, indem der Quadratmeter trocken (67,68 bei Graham[1]), 67 g wog, während vom stärkeren das Gewicht eines Quadratmeters 92 g betrug. Die Schweinsblase wurde durch längeres Liegen in Aether, der zuweilen erneuert wurde, vor dem Gebrauche entfettet und die glatte Seite nach innen aufgebunden. Die Goldschlägerhäutchen, die ich verwendete, waren von der Firma „Thos. Bernett & Son Manufacturers of Goldbeaters Skin London Turnville Street“ und wogen einzeln bei einem Flächeninhalt von 169 qcm 0,4 g, also der Quadratmeter 23,7 g.

Versuchsanordnung.

Während Graham[1]) nur das Volumen der auf den Dialysator gebrachten Flüssigkeit angibt, das des äusseren Wassers aber, wenn es nur beträchtlich grösser war, sowie den Zeitpunkt der Erneuerung desselben nicht weiter berücksichtigte, schenkte ich auch letzteren zwei Factoren volle Beachtung; denn um vergleichbare Resultate zu erzielen, scheint mir dies unumgänglich nöthig. Befindet sich z. B. ClNa als einzelner Stoff oder in einem Lösungsgemisch auf dem Dialysator, so wird es nur solange weg diffundiren, bis die Flüssigkeit oben und unten gleichen Gehalt an NaCl besitzt; ist nun das Volumen des Wassers unten nur fünfmal so gross, als das der Lösung oben, so ist natürlich bis zu zu dem Momente des Ausgleiches viel weniger Salz weg diffundirt, als wenn es zehnmal so gross gewesen wäre. Und ebenso ist der Zeitpunkt der eventuellen Erneuerung der äusseren Flüssigkeit von hoher Bedeutung, weil ihre zunehmende Concentration den weiteren Uebergang des Salzes stetig verlangsamt, im Augenblick der Erneuerung aber, wieder die Anfangsbedingungen, nur mit einer entsprechend weniger concentrirten Lösung im Dialysator eintreten. Ich nahm deshalb fast bei allen meinen Versuchen das Volumen der äusseren Flüssigkeit gerade fünfmal so gross, als das der inneren, und zwar meist 200 zu 40 ccm, nur bei den Thongefässen aus Raumrücksichten 150 zu 30 ccm. Um die

---

1) Graham, l. c. p. 32.

Verdunstung nicht eigens in Rechnung ziehen zu müssen, wurden sämmtliche Dialysatoren in einer verzinkten Blechwanne aufgestellt, die mit Wasser gefüllt und mit einem Kautschukmantel bedeckt war, der am Rande der Wanne unterhalb des Wasserspiegels befestigt wurde. In diesem mit Wasserdampf gesättigten Raume betrug, wie angestellte Versuche ergaben, die Verdunstung einer Fläche von 400 qcm binnen acht Tagen noch nicht $^1/_4$ ccm, konnte also in den Versuchsgrenzen, in denen ich mich bewegte, als eliminirt angesehen werden. Die Temperatur war, da die Versuche im Keller des Polytechnicums angestellt wurden, sehr gleichmässig und schwankte nur zwischen 14 und 17° C.

Zu meinen Lösungen benutzte ich aus der Reihe der Krystalloide: HCl, NaCl, KCl, Harnstoff und Rohrzucker; aus der der Colloide: Gerbsäure, Gummi nnd Quittenschleim.

Waren NaCl und KCl allein in Lösung, so wurde ihre Menge nach der Liebig-Mohr'schen[1]) Titrirmethode mittelst $AgNO_3$ und chromsaurem Kali als Indicator bestimmt.

Harnstoff bestimmte ich ebenfalls auf volumetrischem Wege[2]) mittelst AgHgO und kohlensaurem Natron als Indicator. Der Gehalt an allen übrigen Stoffen wurde aus dem specifischen Gewichte ihrer Lösungen berechnet. Die diesbezüglichen Tabellen für NaCl, Harnstoff und Gummi entnahm ich einer Arbeit Dr. Willib. Schmidt's[3]); die Tabelle für Gerbsäure von Hammer[4]), für Rohrzucker von Brix[5]), für HCl von Kohlrausch[6]); für Quittenschleim entwarf ich mir selbst durch entsprechende Reihen von Pyknometerwägungen eine Tabelle. Schwieriger war die Bestimmung, wenn zwei Stoffe zusammen in Lösung waren. Es wurde dann die Menge des einen mittelst Titrirmethode bestimmt, und aus dem specifischen Gewicht der Gesammt-

1) Mohr, Titrirmethoden 1874. IV. Aufl. p. 384.

2) Mohr, l. c. p. 481.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. **183.** p. 263. 1859; **190.** (114) p. 337—392. 1861.

4) Fresenius, Anleitung z. quant. Anal. V. Aufl. p. 840.

5) Brix, Chem. pharm. Centralbl. 1855. p. 267.

6) Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Physik. 3. Aufl. p. 225.

lösung und der gefundenen Menge des einen das specifische Gewicht des zweiten in Lösung befindlichen Stoffes nach der von Dr. W. Schmidt[1]) gegebenen Formel:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2} \right)$$

berechnet, wo s, s_1, s_2 die specifischen Gewichte des Lösungsgemisches und der einzelnen Lösungen sind, während a die Anzahl von Grammen bedeutet, mit welcher der eine Stoff auftritt, multiplicirt mit 10 oder 100. Zuerst wurde s durch Wägung ermittelt. Hierauf a auf volumetrischem Wege bestimmt und mittelst der Tabellen das dem gefundenen a entsprechende s_1 gesucht. Dann ergab sich:

$$s_2 = \frac{s\,s_1\,(100 - a)}{100\,s_1 - s\,a}$$

und aus dem so erhaltenen specifischen Gewichte mit Hülfe der benutzten Tabellen der Procentgehalt des zweiten Stoffes. War Gerbsäure mit einem Stoffe gemischt, der nicht wohl titrirt werden konnte, wie z. B. Zucker, so wurde sie nach der von Hammer[2]) angegebenen Methode mittelst thierischen Hautpulvers entfernt, und dann der in Lösung gebliebene Stoff nochmals durch specifische Gewichtsbestimmung ermittelt. Für die specifischen Gewichtsbestimmungen bediente ich mich theils der Mohr'schen Wage, theils, und das immer, wenn es sich um kleinere Zahlen handelte, des Pyknometers.

Versuche.

Um zunächst die relative Permeabilität der angegebenen Stoffe beurtheilen zu können, wurden erst sämmtliche Dialysatoren mit destillirtem Wasser so lange ausgelaugt, bis Proben mit $AgNO_3$ die völlige Abwesenheit von Cl ergaben. Dann wurden in dieselben 40, resp. 30 ccm 10procentiges NaCl gebracht, während sich aussen 200 resp. 150 ccm destillirtes Wasser befanden und nach entsprechenden Zeiten erst der Procentgehalt an NaCl, dann das Volumen sowohl der inneren als äusseren Flüssigkeit bestimmt und daraus die

1) W. Schmidt, Pogg. Ann. 114. (190) p. 345. 1861.
2) Fresenius, l. c. p. 840.

innen und aussen befindliche Salzmenge berechnet. Zum Zwecke der Titrirung entnahm ich meistens 5 ccm der Lösung, bei sehr schwachen Lösungen natürlich entsprechend mehr bis zu 50 ccm. Meine Titrirflüssigkeit stellte ich so ein, dass 170 ccm $AgNO_3$ = 1 ccm Salz, also 1 ccm $AgNO_3$ = 0,00588 ccm Salz war. Alle Dialysatoren wurden in grösseren Glas- oder Porzellangefässen, in denen sich destillirtes Wasser befand, so aufgehängt oder gestellt, dass die innere und äussere Flüssigkeit auf gleichem Niveau standen.

(12 mm stark.) Sandstein 10 Proc. NaCl.

	24 Stunden. Temp. 14° C. innen — aussen	8.24 St. Temp. 14—15°. innen — aussen
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	81,5 — 0,7	63 — 4,05
Gesammtverbrauch . . .	652 — 28	504 — 180
am Ende d. Vers. ccm Salz	3,834 — 0,163	2,963 — 1,058

(6 mm stark). Marmor 10 Proc. NaCl.

	24 Stunden. Temp. 14°.	8.24 St. Temp. 14—15°.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	84 — 0,2	80,5 — 0,9
Gesammtverbrauch . . .	672 — 8	644 — 36
ccm Salz	3,952 — 0,047	3,786 — 0,211

(12 mm stark.) Kohle. 10 Proc. NaCl.

	24 Stunden. Temp. 14°.	8.24 St. Temp. 14—15°.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	81 — 0,6	50,4 — 7
Gesammtverbrauch . . .	652,8 — 24	403,2 — 280
ccm Salz	3,82 — 0,141	2,37 — 1,646

Es ist dies aus einer grösseren Anzahl Versuche mit Kohle die Reihe, bei welcher es mir am besten gelang, die innere und äussere Flüssigkeit auf genau gleichem Niveau zu erhalten, und wurde Kohle eben wegen dieser Schwierigkeit zu weiteren Versuchen überhaupt nicht mehr benutzt, da schon der geringste Ueberdruck ausreichte, um ein Durchsickern durch die Kohle als Filter herbeizuführen.

Temp. 14—15°. Kautschukmembran. 10 Proc. NaCl.

	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.	16.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	40 — 200	40 — 200	40 — 200
Silberverbf. 5 ccm	84,5 — 0,15	83,2 — 0,375	81,2 — 0,72
Gesammtverbrauch	676 — 6	665,6 — 14	649,6 — 28,8
ccm Salz	3,974 — 0,035	3,913 — 0,08	3,818 — 0,167

(4 mm stark.) Ahornholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	40 — 200	40 — 200
Silberverbrauch für 5 ccm	82,6 — 0,5	78,5 — 1,2
Gesammtverbrauch . . .	660,8 — 20	628 — 40
ccm Salz	3,885 — 0,117	3,692 — 0,235
	4.24 Stunden.	8,24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	71,7 — 2,3	65,8 — 4,2
Gesammtverbrauch . . .	587,9 — 91,5	552,7 — 126,3
ccm Salz	3,456 — 0,583	3,252 — 0,743

(4 mm st.) Fichtenholz. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	41 — 199	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm	73,1 — 2	64,5 — 3,5
Gesammtverbrauch . . .	600,4 — 79,6	542 — 138,6
ccm Salz	3,53 — 0,476	3,186 — 0,713
	4.24 Stunden.	8.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	45 — 195	47 — 193
Silberverbrauch für 5 ccm	49,1 — 6,1	23,6 — 11,4
Gesammtverbrauch . . .	441,9 — 237,9	218 — 440
ccm Salz	2,599 — 1,399	1,304 — 2,587

Auch bei Fichtenholz war äusserste Sorgfalt auf die Vermeidung hydrostatischen Druckes zu richten und wurde deshalb nach einer grösseren Anzahl Versuche, von denen der obige den gelungensten Verlauf nahm, von weiterem Gebrauche dieses Diaphragmas abgesehen.

(2 mm stark.) Papiermaché. 10 Proc. NaCl.

24 Stunden. Temp. 14°.

belegt	40 — 200
entnommen	38 — 202
Silberverbrauch für 5 ccm .	58,7 — 5,5
Gesammtverbrauch . . .	446,1 — 222,2
	2,623 — 1,306

Papiermaché, wenigstens in den Formen, wie es mir zu Gebote stand, erwies sich für meine Zwecke als ganz unbrauchbar, indem verschiedene Versuche sehr unregelmässige Werthe ergaben, und bei längerer Versuchsdauer häufig Auflösung in eine breiartige Masse eintrat.

(0,75 mm stark.) Asbest. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	42 — 198	45 — 195
Silberverbrauch für 5 ccm	34,75 — 9,8	14,2 — 14,2
Gesammtverbrauch . . .	291,9 — 388,1	127,8 — 553,8
ccm Salz	1,717 — 2,281	0,747 — 3,255

(3 mm stark.) Kork. 10 Proc. Temp. 14—15°.

4.24 Stunden.

belegt	40 — 200
entnommen	42 — 198
Silberverbrauch für 5 ccm . .	43,3 — 6,85
Gesammtverbrauch	364 — 310,8
	2,14 — 1,827

Obwohl ich jedesmal zwei möglichst porenfreie Platten in einer Gesammtdicke von 3 mm aufeinander gelegt hatte, ergaben sich doch bei verschiedenen Versuchen so grosse Abweichungen, dass auch dieses Material bald als ungeeignet ausser Gebrauch gesetzt wurde. Das angeführte Resultat ist ein Mittelwerth mehrerer Messungen.

(2 mm stark.) Leder. 10 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.	4.24 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	42 — 198	42 — 198	43 — 197
Silberverb. f. 5 ccm	34,9 — 9,6	28,5 — 11,1	15,1 — 14,5
Gesammtverbr.	293,15 — 386,2	239,4 —439,56	129,8 — 551,6
	1,723 — 2,270	1,406 — 2,582	0,761 — 3,243

(1$^1/_2$ mm stark.) Thon α. 5 Proc. NaCl. Temp. 14—15°.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	80 — 150	30 — 150	30 — 150
entnommen . .	31 — 149	32 — 148	33 — 147
Silberverb. f. 5 ccm	30,5 — 2,2	22,05 — 3,9	15,4 — 5,2
Gesammtverbr. .	186,1 — 68,56	141,2 — 115,4	101,6 — 152,9
	1,094 — 0,402	0,836 — 0,666	0,597 — 0,900

(1$^1/_4$ mm stark.) Thon β. 5 Proc. NaCl.

	24 Stunden.	48 Stunden.	96 Stunden.
belegt	30 — 150	30 — 150	30 — 150
entnommen . .	32 — 148	32,5 — 147,5	33 — 147
Silberverb. f. 5 ccm	25,1 — 3,2	17,5 — 4,8	10,4 — 6,4
Gesammtverbr. .	160,6 — 94,7	113,7 — 141,6	68,8 — 188,2
	0,944 — 0,556	0,668 — 0,832	0,403 — 1,105

Die Gefässe aus Thon β schienen auch, abgesehen von der geringeren Wandstärke, aus etwas poröserem Material zu bestehen, als die aus Thon α, weshalb sie bei sonst gleicher Brauchbarkeit später ausschliesslich verwendet wurden.

Temp. 14°. Schweinsblase. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	41 — 199	42 — 198	42 — 108
Silberverb. f. 5 ccm	17,9 — 5,1	9,75 — 6,5	7,8 — 6,9
Gesamtverbr. . .	147 — 202,98	82 — 257,4	55,5 — 273,1
g	0,805 — 1,194	0,482 — 1,513	0,385 — 1,606

Temp. 14°. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43 — 197	43,5 — 196,5
Silberverbrauch für 5 ccm	20,5 — 4,15	13,8 — 5,6
Gesammtverbrauch . . .	176,3 — 163,5	120,1 — 220
g	1,037 — 0,961	0,705 — 1,293
	6 Stunden.	8 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	44,5 — 195,5	45 — 195
Silberverbrauch für 5 ccm	11,4 — 6,1	10,1 — 6,4
Gesammtverbrauch . . .	101,4 — 238,5	90,9 — 249,9
NaCl	0,596 — 1,401 g	0,534 — 1,468

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

	2 Stunden.	4 Stunden.	6 Stunden.
belegt	40 — 200	40 — 200	40 — 200
entnommen . .	45 — 195	46 — 194	47 — 193
Silberverb. f. 5 ccm	13,2 — 5,7	8,45 — 6,74	7,1 — 7,1
Gesammtverbr .	118,8 — 222,3	78,04 — 258,82	66,7 — 274
g	0,697 — 1,308	0,458 — 1,520	0,382 — 1,623

Hier war also in 6 Stunden schon vollständiger osmotischer Ausgleich eingetreten.

Ich gebe nun zunächst eine auf Grund vorliegender Versuche unter Berücksichtigung, resp. Reduction der verschiedenen Diaphragmenflächen und Durchgangszeiten berechnete Tabelle der relativen Permeabilität der von mir angewandten Substanzen. Bezüglich der Dicke der porösen Platten liess ich eine Reduction nicht eintreten, weil sowohl Leder, Holz, als Sandstein, Marmor u. s. w. unter eine gewisse Minimaldicke nicht herabsinken dürfen, es sei denn auf Kosten der gleichmässigen Beschaffenheit der Diaphragmenfläche. Vor jedem Stoffe ist seine Dicke in der folgen- Tabelle nochmals angegeben.

Relative Permeabilitäten.

Goldschlägerhäutchen . .	1	1,5 mm Thon α . . .	0,008
Schweinsblase	0,77	4 mm Fichtenholz . .	0,0025
Pergamentpapier . . .	0,5	12 mm Sandstein . . .	0,001
2 mm Leder	0,025	12 mm Kohle	0,0007
2 mm Papiermaché . . .	0,02	4 mm Ahornholz . . .	0,0006
0,75 mm Asbest	0,012	6 mm Marmor . . .	0,00015
3 mm Kork	0,009	Kautschuk	0,0001
1,25 mm Thon β . . .	0,013		

Es geht also unter sonst gleichen Verhältnissen durch eine dünne Kautschukmembran nur $^1/_{10}$ mg, während durch Goldschlägerhäutchen 1 g NaCl diosmirt.

Für alle Fälle, wo es sich um praktische dialytische Trennung, resp. Reinigung handelt, sind demnach aus der Reihe der von mir untersuchten Stoffe nur die drei ersten brauchbar; d. h. wenn Lösungen zur Dialyse vorliegen, welche dieselben nicht zerstören; für letzteren Fall kommen noch Asbest und Thon in Betracht. Auf diese fünf Stoffe erstreck-

ten sich hauptsächlich meine weiteren Untersuchungen, obwohl ich auch mit Leder, Ahornholz und Sandstein noch verschiedene Versuche anstellte, während die übrigen in obiger Reihe angeführten Körper als für dialytische Trennung unbrauchbar, nicht weiter berücksichtigt wurden.

Um nun die relative Homogenität, einen weiteren Hauptfactor eines brauchbaren Dialysators, zu bestimmen, stellte ich aus demselben Materiale je vier Dialysatoren *A B C D* gleichzeitig auf und sah zu, für welche Art von Diaphragmen sich die vier dadurch erhaltenen Werthe in den engsten Grenzen bewegten. Zunächst wurden Schweinsblase, Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen auf ihre relative Homogenität verglichen und ergaben folgende Resultate.

Temp. 15° C. Schweinsblasen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43 — 197	44 — 196
Silberverbrauch für 5 ccm	10,8 — 6,25	12,2 — 5,8
Gesammtverbrauch . . .	92,88 — 246,5	107,4 — 227,4
	g 0,544 — 1,448	0,631 — 1,337

	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43 — 197
Silberverbrauch für 5 ccm	9,3 — 6,65	10,2 — 6,4
Gesammtverbrauch . . .	80,9 — 261,2	87,7 — 252,2
	g 0,476 — 1,536	0,515 — 1,481

Temp. 15° C. Pergamentpapier. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	42 — 198	43 — 197
Silberverbrauch für 5 ccm	13,6 — 5,7	13,2 — 5,7
Gesammtverbrauch . . .	114,24 — 225,7	113,5 — 224,6
	g 0,671 — 1,327	0,667 — 1,319

	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	43,5 — 196,5	43,5 — 196,5
Silberverbrauch	13,9 — 5,58	13,6 — 5,63
Gesammtverbrauch . . .	121 — 219,4	118,3 — 221
	g 0,711 — 1,289	0,695 — 1,300

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen. 5 Proc. NaCl.

4 Stunden.

	A	*B*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46,5 — 193,5	47 — 193
Silberverbrauch für 5 ccm	8,73 — 6,7	8,45 — 6,74
Gesammtverbrauch . . .	81,13 — 258,9	79,73 — 260,16
g	0,475 — 1,522	0,468 — 1,530

	C	*D*
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46,5 — 193,5	46,5 — 193,5
Silberverbrauch für 5 ccm	8,51 — 6,73	8,64 — 6,75
Gesammtverbrauch . . .	79,14 — 260,5	80,35 — 261,2
g	0,465 — 1,532	0,472 — 1,536

Das Ergebniss, welches die Betrachtung dieser drei Membrane mit dem blossen Auge und noch mehr unter dem Mikroskop schon vermuthen liess, zeigte sich in der That. Einfach gereinigte thierische Membrane mit ihrer complicirten Construction ergaben, wenn auch noch so sorgfältig ausgewählt, viel abweichendere Resultate, als Stücke aus derselben Pergamentpapierrolle, und diese wiederum bewegten sich noch in weiteren Grenzen, als verschiedene Goldschlägerhäutchen.

Für Schweinsblase und wohl für alle rohe, thierische Membrane lassen sich viel schwerer allgemeingültige Gesetze aufstellen, als für Pergamentpapier und Goldschlägerhäutchen, weil erstere, wie der Versuch lehrt, Poren und Interstitien von viel verschiedenerer Grösse besitzen als die letzteren; und von diesen beiden ist offenbar das Goldschlägerhäutchen noch gleichmässiger gestaltet, sodass wir in ihm eine Membran besitzen, welche der von Traube[1]) allen anderen Diaphragmen gemachte Vorwurf — „dass solche infolge verschiedener Poren und Interstitienweite verschiedener Stücke derselben Mebran ganz zufällige jeder Gesetzmässigkeit baare Erscheinungen bieten“ — am wenigsten trifft.

Um die relative Homogenität von Thon und Asbest für solche Lösungen zu untersuchen, welche organische Häute

---

1) Traube, Reichert u. Du Bois Reymond's Archiv für Anatomie. 1867. p. 150.

zerstören würden, wurden je vier Dialysatoren aus diesen Stoffen mit 10 ClH gefüllt und ergaben folgende Resultate:

Temp. 15—16°. Asbest 10 Proc. HCl.

24 Stunden.

	A	B
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	32 — 148	33,5 — 146,5
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,012 — 1,007	1,015 — 1,0062
hieraus ber. Procentgehalt	2,5 — 1,46	3,125 — 1,29
Gesammtinhalt an HCl	0,8 — 2,146	1,047 — 1,889

	C	D
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	31 — 149	32,5 — 147,5
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,014 — 1,0065	1,0156 — 1,0061
hieraus ber. Procentgehalt	2,917 — 1,35	3,25 — 1,27
Gesammtinhalt an HCl	0,904 — 1,985	1,056 — 1,873

Temp. 15°. Thon 10 Proc. HCl.

48 Stunden.

	A	B
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	33 — 147	34 — 146
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,011 — 1,007	1,012 — 1,0071
hieraus ber. Procentgehalt	2,29 — 1,46	2,5 — 1,48
Vorhandenes HCl	0,76 — 2,14	0,85 — 2,16

	C	D
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	32,5 — 147,5	33,5 — 146,5
spec. Gew. entn. Lösung	1,0118 — 1,0072	1,0105 — 1,0072
hieraus ber. Procentgehalt	2,46 — 1,5	2,19 — 1,5
Vorhandenes HCl	0,799 — 2,232	0,730 — 2,197

Wie schon aus diesen Versuchen ersichtlich, gibt Thon constantere Resultate als Asbest, und da überdies bei letzterem Stoff auf Gleichhaltung des Niveau's viel grössere Sorgfalt verwendet werden muss, so steht er an Brauchbarkeit zu dialytischen Versuchen dem Thon entschieden nach.

Während ich bisher, wie auch sonst allgemein üblich, die Dialysatoren vor ihrem Gebrauche einfach in destillirtes Wasser hängte, um die Membrane sich imbibiren zu lassen,

versuchte ich nun, zufolge einer gütigen Anregung von Hrn. Adolf Blümcke, die Membranen der Dialysatoren erst unter der Luftpumpe sich mit Flüssigkeit imbibiren zu lassen. Es ergab sich das überraschende Resultat:

Dass Membrane, die schon wochenlang in unausgesetztem Gebrauch gestanden, gleichwohl noch ein beträchtliches Volumen Luft enthielten, und dass nach dessen Verdrängung durch sorgfältige Evacuirung, sowohl die Erscheinungen der Diffusion, als besonders die der Endosmose, in erheblich gesteigertem Grade sich zeigten. Ziemlich beträchtliche Endosmose fand jetzt auch bei solchen Stoffen statt, wo sie vorher nicht nachgewiesen werden konnte, wie z. B. bei Holz Sandstein u. s. w.

Es steht dies in vollem Einklange mit der Behauptung Brücke's[1]): „Dass Diffusion mit Veränderung der Volumina, nicht durch jede poröse Scheidewand, sondern nur durch solche mit sehr engen Poren stattfinde, z. B. nicht durch eine Platte von grobem Sandstein", indem eben erst durch Injiciren mit Wasser unter der Luftpumpe die vorhandenen engsten Kanäle, die vorher mit Luft gefüllt waren, für Diffusion wirksam werden und nun die Erscheinung der Endosmose hervorrufen.

Es ist meines Wissens auf diesen bedeutsamen Factor, der mehr oder minder vollständigen Imbibition eines Diaphragmas, die eben, wie die Versuche ergaben, nur unter der Luftpumpe ganz erreichbar ist, wenigstens für Membrane noch nirgends hingewiesen worden.

Nur bei Pfeffer[2]) findet sich gelegentlich der Beschreibung der Herstellung von Niederschlagsmembranen die Angabe, dass zuerst die Thonzellen unter der Luftpumpe vollständig mit Wasser injicirt wurden. Ich werde deshalb bei allen folgenden Versuchen bemerken, ob das Diaphragma luftleer oder in gewöhnlichem Zustande benutzt wurde, und lasse zunächst einige besonders charakteristische Versuche folgen.

---

1) Brücke, Pogg. Ann. **134.** p. 77—94. 1843.
2) Pfeffer, l. c. p. 8.

Vergleichende Versuche mit gewöhnlichen und luftleeren Diaphragmen.

Verschiedene Stoffe in Lösung. Gummi und Gerbsäure wurden in 5 Proc. Lösung (Volumenprocente) angewendet und der Gehalt der oberen und unteren Flüssigkeit hernach durch specifische Gewichtsbestimmung mittelst des Pyknometers berechnet. Bei den Stoffen, deren Tabellen für die Temperatur 4° berechnet waren, nahm ich natürlich zuerst eine entsprechende Reduction des Wägungsresultates vor.

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen (luftleer).

	bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.	bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.
belegt	20 — 200	20 — 200
entnommen	66 — 154	42 — 178
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0035 — 1,0007	1,0037 — 1,0014
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,0073 — 0,2016	1,92 — 0,35
Gummiinhalt in Grammen	0,6644 — 0,3105	0,386 — 0,623

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc. Gummilösung.

	4.24 Stunden. *A* luftleer.	4.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	102 — 138	89 — 151
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0062 — 1,0005	1,0071 — 1,0004
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	1,7795 — 0,1438	2,036 — 0,115
Gummiinhalt in Grammen	1,815 — 0,1984	1,9864 — 0,1739

Temp. 15—16°. Goldschlägerhäutchen. 5proc. Gerbsäurelösung.

	4.24 Stunden. *A* nicht luftleer.	6.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	52 — 188	56 — 184
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0106 — 1,0011	1,0086 — 1,0017
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,65 — 0,275	2,15 — 0,425
Gummiinhalt in Grammen	1,378 — 0,517	1,204 — 0,782

Temp. 15—16°. Pergamentpapier (luftleer).

	bel. mit 5 Proc. Gummi. 6.24 St.	bel. mit 5 Proc. Gerbsäure 6.24 St.
belegt	20 — 200	20 — 200
entnommen	38 — 182	44 — 176
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,007 — 0,0005	1,005 — 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	2,0078 — 0,1152	1,25 — 0,25
Gummiinhalt in Grammen	0,7629 — 0,2096	0,550 — 0,440

Temp. 15—16°. Pergamentpapier. 5proc. Gummilösung.

	4.24 Stunden. *A* luftleer.	4.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	58 — 182	52 — 188
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0115 — 1,0002	1,0128 — 1,00019
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	3,286 — 0,0576	3,6582 — 0,428
Gummiinhalt in Grammen	1,9079 — 0,1048	1,90226 — 0,0846

Temp. 15—16°. Pergamentpaier. 5proc. Gerbsäurelösung.

	4.24 Stunden. *A* nicht luftleer.	6.24 St. *B* nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	46 — 194	50 — 190
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0146 — 1,00065	1,0118 — 1,001
Proc.-Geh. d. entn. Lösung	3,65 — 0,1625	2,95 — 0,25
Gummiinhalt in Grammen	1,679 — 0,315	1,475 — 0,475

Es sind diese Versuche in verschiedener Hinsicht sehr lehrreich. In erster Linie ist die bedeutende endosmotische Kraft auffallend, welche die Lösungen der Colloide ausübten. Und wenn auch verschiedene, theils schon erwähnte, theils noch näher zu erörternde Einflüsse eine aussergewöhnliche Grösse der Endosmose bei meinen Versuchen herbeiführten, so glaube ich doch, dass die von Graham an verschiedenen Orten[1]) betonte, hohe osmotische Wirksamkeit der Colloide, welche schon Dutrochet[2]) hervorhob, und die unter gewissen Modificationen auch Baranetzky[3]) zugibt, durch sie neue Bestätigung gefunden hat. Dagegen stehen meine Versuchsresultate mit Pfeffer's Bemerkung[4]): „Graham's Angabe, den Colloiden käme im allgemeinen hohe osmotische Wirkung zu, ist einfach unrichtig", allerdings in grellem Widerspruch. Doch war meine Versuchsanordnung eine so einfache und klar zu übersehende, dass gerade, was die Endosmose betrifft, die Summe sämmtlicher Fehlerquellen $^1/_2$ mm nicht wohl übersteigen kann, während bei den Gehaltsbestimmungen trotz grösster Vorsicht viel leichter relativ bedeutendere Fehler sich geltend machen. Denn der Dialysator

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 37, 62 u. 75. 1862.

2) Dutrochet, Mémoires p. servir à l'histoire d. végétaux et d. animaux. Bruxelles 1837. p. 34.

3) Baranetzky, Pogg. Ann. **147.** p. 235. 1872.

4) Pfeffer, Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877. p. 54.

war in den grösseren, 200 ccm destillirtes Wasser enthaltenden Gefässen so aufgehängt, dass ein Sinken desselben ausgeschlossen war, und das Flüssigkeitsniveau in ihm stand bei Beginn des Versuches genau gleich hoch mit dem Aeusseren, während bei Schluss des Versuches ein Niveauunterschied bis zu 1,2 cm bestand, entsprechend der Volumenzunahme der inneren Lösung. Die Flüssigkeit im Inneren stand nun 2 cm hoch gegenüber einer Anfangshöhe von 0,8 cm. Ohne irgend welche Messung ergab sich also auf den ersten Anblick eine gewaltige Endosmose; und wurde dann sofort das Volumen der inneren und äusseren Flüssigkeit durch Uebergiessen in Messcylinder bestimmt, so fanden sich in einem Fall 102 ccm innen und 138 ccm aussen, statt der ursprünglichen 40 und 200. Dies entsprach bei einer Quadratfläche des Diaphragmas von beiläufig 50 qcm der Ueberhöhung von 1,2 cm sehr gut.

		Höhe im Dialys.		Inhalt
Anfangszustand:		0,8 cm	=	40 ccm
Endzustand:	Ueberhöhung	1,2 cm	=	60 ccm
	Gesammthöhe	2,0 cm	=	102 ccm.

Neben der Luftleere der Diaphragmen dürfte die gesteigerte Endosmose auch dem Umstande zuzuschreiben sein, dass sowohl der arabische Gummi als das Tannin, welches ich benutzte, nicht chemisch rein waren. Ein Factor, welcher nach der allerdings von anderer Seite bestrittenen Ansicht mancher Forscher die sonst angeblich schwache Endosmose der Colloide erheblich steigere.[1])

Ferner zeigte sich die Abhängigkeit der Endosmose von der Beschaffenheit der Membran, und findet hier die Ansicht Baranetzky's[2]), „dass die nämliche Lösung um so stärkere endosmotische Wirkung habe, je weniger dicht die Membran sei,“ volle Bestätigung, indem Goldschlägerhäutchen, von dem der Quadratmeter nur 23,7 g wiegt, offenbar viel weniger dicht ist als Pergamentpapier, dessen Gewicht pro Quadratmeter 67 g beträgt. Die Masse des Pergamentpapierdiaphragmas ergibt sich hieraus 2,83 mal so gross, als die des

1) Baranetzky, l. c. p. 235; Pfeffer, l. c. p. 68. 70.
2) Baranetzky, l. c. p. 238.

Goldschlägerhäutchens, und dementsprechend ist die osmotische Kraft bei ersterem in Bezug auf Gummi 2,55 mal geringer. Gerbsäure lässt vermöge ihrer constringirenden Eigenschaften diese Erscheinung weniger hervortreten; wie ich auch fand, dass ein Diaphragma, durch welches einmal Gerbsäure diffundirt war, für keinen Stoff mehr die frühere Permeabilität erreichte und deshalb zu vergleichenden Versuchen unbrauchbar wurde.

Was die Diffusionsschnelligkeit dieser Stoffe (Gummi und Tannin) im Vergleich mit NaCl betrifft, so scheinen mir bestimmte Zahlen deshalb nicht, oder nur nach getroffener Vereinbarung, angebbar, weil sich, je nachdem eine verschiedene Zeit der Diffusionsdauer für NaCl zum Vergleiche gewählt wird, ganz verschiedene Werthe ergeben. Deshalb sind auch die Zahlen, welche Graham[1]) als beiläufig angibt (400 und 200), nur mit grosser Vorsicht aufzunehmen, denn da er die Menge der äusseren Flüssigkeit unberücksichtigt liess und nur bemerkt, dass binnen 24 Stunden 400 mal soviel NaCl diosmirte als Gummi, so ist es sehr wahrscheinlich, dass trotz eventueller einmaliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit dieselbe mindestens sehr nahe dem Ausgleich war, und deshalb sowohl der Werth für NaCl, als auch die Verhältnisszahlen für Gummi u. s. w. zu klein ausfielen. Zum Beweise von welch grossem Einfluss es ist, welche Zeitdauer der Salzdiosmose als Vergleichseinheit gewählt wird, gebe ich hier die Diffusionsconstante für Gummi an, berechnet für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier unter Zugrundelegung des in 2, 4 u. s. w. Stunden diffundirten NaCl als jedesmalige Einheit.

Für Goldschlägerhäutchen ergibt sich:

						u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
bei	2	Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl	$= {}^{697}/_{1308}$	=	1128 mal
"	4	"	" "	$= {}^{470}/_{1530}$	=	894 "
"	6	"	" "	$= {}^{382}/_{1623}$	=	790 "
"	12	"	" "	$= {}^{382}/_{1623}$	=	395 "

geringer als für NaCl.

1) Graham, l. c. p. 55. 56.

Für Pergamentpapier ergibt sich:

						u. die Diffus.-Geschw. für Gummi
bei	2 Stunden	Das Verhältniss des im Dialysator gebliebenen zum ausgetretenen NaCl	= 961/1037	=	1002 mal
„	4 „	„ „	= 705/1293	=	989 „
„	6 „	„ „	= 596/1401	=	846 „
„	12 „	„ „	= 379/1620	=	770 „
„	24 „	„ „	= 379/1620	=	385 „

geringer als für NaCl.

Der für 24 Stunden als Einheit erhaltene Werth ist dem von Graham angegebenen (400) auffallend nahe, und dass bei Goldschlägerhäutchen derselbe schon mit 12 Stunden als Einheit erreicht wird, hat seinen Grund eben in der doppelt so grossen Permeabilität des letzteren im Vergleich zu Pergamentpapier, denn das durchschnittliche Permeabilitätsverhältniss vom Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier ergibt sich auch bei diesen schwach diosmirenden Stoffen wie 1 : 0,5.

Das Verhalten der zwei verschiedenen Verwendungsformen der Diaphragmen (luftleer und nicht luftleer) gegenüber Lösungen von Krystalloiden veranschaulichen folgende Tabellen:

Temp. 15—16°. 5proc. Rohrzuckerlösung 6 Stunden.

	Goldschlägerhäutchen, luftleer.	Pergamentpapier, luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	50 — 190	46 — 194
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0081 — 1,0018	1,0128 — 1,00095
hieraus nach Brix[1]) mittelst Interpol. ber. Proc.-Geh.	2,081 — 0,463	3,282 — 0,244
Inhalt in Grammen	1,041 — 0,878	1,509 — 0,471

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 8 Stunden.

	Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer.	Goldschlägerhäutchen, luftleer.
belegt	40 — 200	20 — 200
entnommen	63 — 177	34 — 186
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,045 — 1,0035	1,0074 — 1,0028
Procentgehalt etc.	3,716 — 0,899	1,902 — 0,756
Inhalt in Grammen	2,341 — 1,5912	0,647 — 1,350

1) Brix, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15—16°. 10proc. Rohrzuckerlösung. 24 Stunden.

	Pergamentpapier, luftleer.	Pergamentpapier, nicht luftleer.
belegt	20 — 200	40 — 200
entnommen	34 — 186	51 — 189
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,0064 — 1,003	1,016 — 1,0038
Procentgehalt etc. . . .	1,674 — 0,771	4,09 — 0,977
Inhalt in Grammen . .	0,569 — 1,434	2,081 — 1,8465

Um die durch Zucker bewirkte Endosmose bei völligem Ausgleich zu beobachten, wurden vier Dialysatoren mit 10 Proc. Rohrzuckerlösung vier Tage stehen gelassen und ergaben:

	Goldschlägerhäutchen, luftleer.	Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer.
belegt	40 — 200	46 — 200
entnommen	87 — 153	84 — 156
	Pergamentpapier, luftleer.	Pergamentpapier, nicht luftleer.
belegt	40 — 200	40 — 200
entnommen	76 — 164	62 — 178

Temp. 14—16°. 5 Proc. NaCl. 6.24 Stunden.

	(12 mm stark) Sandstein, luftleer.	(12 mm st.) Sandstein, nicht luftleer.
belegt	40 — 400	40 — 200
entnommen	62 — 378	40 — 200
Silberverbrauch f. 5 ccm .	18,85 — 1,22	34,4 — 3,14
Gesammtverbrauch . . .	246,2 — 82,2	276 — 62,8
	1,447 — 0,542	1,623 — 0,369

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 2.24 Stunden.

	Thon *A*, luftleer.	Thon *B*, nicht luftleer.
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	35 — 145	31 — 144
spec. Gew. d. entn. Lösung	1,005 — 1,0015	1,007 — 1,00135
hieraus nach W. Schmidt[1])		
Procentgehalt	1,9639 — 0,5367	2,4979 — 0,4830
Inhalt in Grammen . .	0,686 — 0,778	0,78537 — 0,7197

1) W. Schmidt, Pogg. Ann **114.** (190) p. 354. 1861.

Temp. 15—16°. 5 Proc. Harnstoff. 4.24 Stunden.

	Thon *A*, luftleer.	Thon *B*, nicht luftleer.
belegt	30 — 150	30 — 150
entnommen	38 — 142	31,5 — 148,5
Verbr. v. salpeters. Quecksilberoxyd f. 10 ccm Lös.[1])	12,3 — 7,2	18,9 — 6
Inhalt in Grammen . .	0,467 — 1,036	0,594 — 0,891

Sämmtliche Versuche bestätigen die von der Theorie geforderte Steigerung der Endosmose bei Anwendung eines evacuirten Diaphragmas. Der Einfluss der Evacuation ist am stärksten bei Sandstein; bei Goldschlägerhäutchen ist er geringer, als bei Pergamentpapier, ein weiterer Umstand, der zu Gunsten des ersteren spricht, weil ein im allgemeinen variabler Factor die Abhängigkeit der Endosmose vom luftfreien Zustand des Diaphragmas sich bei ihm in den engsten Grengzen bewegt.

Mit den dialytischen Versuchen im engeren Sinne, zu welchen ich jetzt übergehe, bezweckte ich einmal die schon bisher wahrscheinliche hervorragende Brauchbarkeit des Goldschlägerhäutchens als Diaphragma eines Dialysators darzuthun, und ausserdem die Bedingungen festzustellen, unter welchen dialytische Trennungen den gelungensten Verlauf nehmen. Denn Zweck der praktischen Dialyse ist es ja nur, einen relativ leicht diosmirenden Stoff von solchen, die erheblich langsamer diosmiren, zu trennen, und je schneller dies geschieht, um so besser ist es. Durch Versuche müssen wir die Erfahrung zu gewinnen suchen, welches Volumenverhältniss der inneren und äusseren Flüssigkeit und eine wie oftmalige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die relativ bequemste und rascheste Trennung gestattet. Dass letzterer Umstand von eminenter Wichtigkeit ist, besonders bei rasch diffundirenden Stoffen, sah schon Graham[2]) ein, indem er, ohne weiter darauf einzugehen, nur bemerkt: „ein viel kleineres Volumen (als das fünffache) äusseren Wassers genügt, wenn die Erneuerung desselben in Zwischenräumen von nur

1) Mohr, Titrirmethode. 4. Aufl. p. 481.
2) Graham, l. c. p. 32.

wenigen Stunden stattfindet." Es hängt dies mit der seitdem gewonnen Erkenntniss zusammen, dass der sogenannten „Diffusionsconstanten" eines Salzes der Sinn einer eigentlichen Constanten nicht zukommt, sondern dass dieselbe eine in jedem speciellen Falle verschiedene Grösse ist, die durch entsprechende Versuchsanordnung vergrössert oder verkleinert werden kann.[1])

Am schnellsten würde eine dialytische Trennung offenbar vor sich gehen, wenn die innere Lösung fortwährend mit destillirtem Wasser in Berührung stände, wenn also eine continuirliche Erneuerung des äusseren Wassers stattfinden würde. Es sind hierüber meines Wissens nach keine experimentellen Versuche angestellt worden, und wären dieselben wegen des zu grossen Verbrauches von destillirtem Wasser sowohl schwierig ausführbar, als auch infolge der zur Nachweisung irgend eines Stoffes ungeeigneten Flüssigkeitsmenge von geringem praktischen Werthe.

Wiebel[2]), der einzige, welcher den Einfluss der strömenden Bewegung der Flüssigkeiten auf osmotische Erscheinungen bisher studirte, liess die Salzlösung an einem mit destillirtem Wasser gefüllten ruhenden Gefässe vorüberströmen, während für dialytische Zwecke das umgekehrte Verfahren verfolgt werden müsste.

Zunächst untersuchte ich nun bei Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier den Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, indem ich nachsah, wieviel Theile einer fünfprocentigen NaCl-Lösung in vier Stunden bei je einhalb-, ein- oder zweistündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit austraten. Zu diesem Zwecke wurde der Dialysator im ersten Falle am Ende jeder halben Stunde aus seinem Gefässe entnommen und sogleich in ein anderes Gefäss, das wiederum 200 ccm destillirtes Wasser enthielt, eingestellt. Wurde dann die in das erste Gefäss übergetretene Salzmenge bestimmt, so mussten zuletzt bei genügender Genauigkeit der angewandten Methode durch Addition des in

1) Wroblewsky, Wied. Ann. **13.** p. 607 ff. 1881.

2) Wiebel, Abhandlungen aus dem Gebiete der Naturwissenschaft, herausgeg. v. naturwiss. Verein. Hamburg 1880. **7.** p. 59 ff.

den einzelnen halben Stunden, diffundirten NaCl, zu dem zuletzt noch im Dialysator befindlichen Reste die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl erhalten werden. Zugleich ergab sich durch Berechnung der in den einzelnen Zeitabschnitten übergetretenen relativen Mengen ein klares Bild des Verhaltens der Diffusionsgeschwindigkeit bei abnehmender Concentration der Lösung.

Temp. 16°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 50 Proc. NaCl, die äussere Flüssigkeit — 200 ccm — wurde am Schlusse jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	101,5	0,5968	0,297
8½	69,7	0,4097	0,291
9	48,5	0,2851	0,287
9½	34,2	0,2010	0,284
10	23	0,1352	0,265
10½	16,2	0,0953	0,250
11	11,3	0,0664	0,238
11½	8,8	0,0517	0,243
12	6,7	0,0394	0,247
12½	5,3	0,0311	0,251
1	3,9	0,0228	0,254
Innen geblieb.	11,4	0,0670	—
	340,5	2,0015 g	

Taf. II Fig. 8.

Diese Tabelle beweist die grosse Genauigkeit, welche volumetrische Messungen zulassen, denn trotz der Bestimmung in zwölf gesonderten Abtheilungen überschreitet die erhaltene Summe die ursprünglich in Lösung befindlichen 2 g NaCl nur um 1,5 mg,

Die Zahlen der vierten Columne sind die Quotienten aus dem am Schlusse eines bestimmten Zeitabschnittes ausgetretenen und dem am Anfang desselben im Dialysator befindlichen NaCl z. B. bei Beendigung des Versuches ergaben sich im Dialysator 11,4 ccm Silberverbrauch = 0,0670 g, während der letzten halben Stunde ausgetreten waren 0,0228 g; also war das Verhältniss des in Lösung befindlichen zum übergetretenen NaCl:

$$\frac{0{,}0228}{0{,}0670 + 0{,}0228} = \frac{0{,}0228}{0{,}0898} = 0{,}254.$$

Wurde aus der jeweils im Dialysator befindlichen Salzmenge der Procentgehalt der betreffenden Lösung berechnet, so ergab sich, dass bei einem

Procentgehalt:	0,225 — 254	Proc.	austraten.
"	0,529 — 238	"	"
"	1,267 — 265	"	"
"	2,457 — 287	"	"
"	5 — 297	"	"

Es findet also die schon von verschiedenen Autoren (zuletzt Wroblewsky[1])) behauptete Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Concentration der Lösung ihre Bestätigung; allerdings nur bis zu einem gewissen Grade der Verdünnung, von dem an ich wenigstens bei Goldschlägerhäutchen immer wieder eine Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit beobachtete, während v. Wroblewsky[1]) auf photometrischem Wege eine stetige Abnahme constatirte. Natürlich ist bei zunehmender Verdünnung bei volumetrischer Messungsmethode immer mehr eine Ungenauigkeit zu befürchten, und constatire ich deshalb nur das erhaltene Resultat, ohne weitere Schlussfolgerungen daran zu knüpfen.

Der Inhalt des Dialysators war während des ganzen Versuchs von 40 auf 47,5 ccm gestiegen, während das Volumen aussen die ersten fünfmal um je 2,5, 2, 1,5, 1 und 0,5 ccm abgenommen hatte. Bei den folgenden Dialysen war eine Verringerung des Volumens der äusseren Flüssigkeit nicht mehr zu bemerken.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
3	181,8	1,0689	0,534
4	75,2	0,4422	0,475
5	35,6	0,2093	0,429
6	19,8	0,1163	0,418
Innen geblieb.	27,6	0,1623	—
	340,0	1,9990 g	

1) v. Wroblewsky, Wied. Ann. **13.** p. 607. 1881.

Temp. 15°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 40 ccm' 5 Proc. NaCl. Die äussere Flüssigkeit (200 ccm) wurde am Ende jeder zweiten Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbrauch in ccm	Hieraus berech. Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
4	235,6	1,385	0,687
6	68,6	0,4033	0,650
Innen geblieb.	36,9	0,2169	—
	341,1	2,0052 g	

Binnen vier Stunden sind also bei $^1/_2$, 1-, 2-stündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit von 2 g NaCl übergetreten:

1,842; 1,8367; 1,7883; 1,5330

und im Dialysator geblieben:

0,158; 0,1633; 0,2117; 0,467,

was einem jeweiligen Procentgehalt von 0,336; 0,347; 0,450; 0,994 Proc. entspricht.

Bei halbstündigem Wechsel enthielt demnach in vier Stunden, unter Anwendung eines Goldschlägerhäutchens als Diaphragma, die Lösung im Dialysator nur mehr $^1/_3$, und bei zweistündigem Wechsel noch nicht $^1/_2$ mal soviel NaCl, als wenn keine Erneuerung der äusseren Flüssigkeit stattgefunden hätte.

Handelt es sich nicht um Dialysen in möglichst kurzer Zeit, so ist es wegen des erheblich geringeren Verbrauchs von destillirtem Wasser am einfachsten, die Diffusion erst kurz nach erfolgtem Ausgleich zu unterbrechen, — also bei NaCl und Goldschlägerhäutchen nach sechs Stunden.

Hierdurch lässt sich in 24 Stunden bei einer endosmotischen Zunahme von 40 auf 47 ccm folgende Verdünnung erzielen.

nach St.	Inh. a. NaCl in g aussen	Inh. a. NaCl in g innen	Procentgeh. d. inneren Lös.
6	1,61	0,39	0,830
12	0,312	0,078	0,156
18	0,0612	0,0148	0,0315
24	0,0119	0,00281	0,006

Dass absolute Reinheit nie herzustellen ist, dürfte aus dem Gesagten hervorgehen; die nach je weiteren sechs Stunden noch vorhandenen NaCl-Mengen bilden eine unendlich fallende geometrische Progression, deren Quotient in unserem Falle gleich 1,9, und deren Anfangsglied gleich 2 ist. Doch ist der Salzgehalt der oberen Lösung schon nach 24 Stunden ein so minimaler, dass für die meisten praktischen Fälle, schon nach dieser relativ kurzen Zeit, NaCl als entfernt angesehen werden kann, wenigstens ist es auf volumetrischem Wege nicht mehr sicher nachweisbar.

Aehnliche Resultate ergaben auch die Versuche mit Pergamentpapier, natürlich mit den durch dessen schwächere Permeabilität bedingten Abweichungen.

Temp. 15—16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) dest. Wasser, wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
7	92	0,5410	0,270
8	65	0,3822	0,252
9	46	0,2705	0,240
10	32	0,1882	0,232
11	26	0,1529	0,255
12	21	0,1235	0,264
1	16,2	0,0953	0,269
2	11,4	0,0660	0,270
Innen geblieb.	30,9	0,1816	
	340,5	2,0012 g	

Taf. II. Fig. 9.

Temp. 15—16°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 40 ccm. fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit (200 ccm) destillirtes Wasser, wurde alle zwei Stunden erneuert.

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber, Inh. an NaCl in mg	Relatives Diffusat
8	154	0,9055	0,453
10	75	0,4410	0,405
12	42,4	0,2495	0,382
2	26	0,1529	0,378
Innen geblieb.	43	0,2528	—
	340,4	2,0017 g	

Wurde unter denselben Verhältnissen die äussere Flüssigkeit erst nach vier Stunden erneuert, so ergab sich:

Entnommen um	Gesammt. Silberverbr. in ccm	Hieraus ber. Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
10	225	1,324	0,612
2	66,4	0,390	0,565
Innen geblieb.	49,2	0,289	—
	340,6	2,003	

Es sind also binnen acht Stunden bei ein-, zwei-, vierstündigem und ohne Wechsel der äusseren Flüssigkeit ausgetreten: 1,819, 1,749, 1,714, 1,569 g und innen geblieben: 0,181, 0,251, 0,286, 0,431, was bei einer endosmotischen Zunahme auf 42—45 ccm einem jedesmaligen Procentgehalt der inneren Lösung von:

0,377, 0,534, 0,624, 0,958

entspricht. Immer ergibt sich demnach, dass die doppelte Zeit nöthig ist, um mit Pergamentpapier denselben Trennungseffect zu erzielen, wie mit Goldschlägerhäutchen. Deshalb ist, wenn die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit erst zur Zeit des völligen Ausgleichs (bei dem von mir benutzten Pergamentpapier und NaCl etwa 12 Stunden) vorgenommen wird, die erzielte Verdünnung einer 5 Proc. Lösung binnen 24 Stunden:

nach 12 Stunden = 0,383 g = 0,833 Proc.
„ 24 „ = 0,0716 „ = 0,156 „

und nach x weiteren Zeiträumen von je 12 Stunden:

$$\text{(I)} \qquad = g : \left(\frac{u + o + E}{o + E}\right)^x = g \cdot \left(\frac{o + E}{u + o + E}\right)^x,$$

wo g die Anzahl Gramme von NaCl in Lösung, u die unten, o die oben befindliche Flüssigkeit und E die Endosmose in Cubikcentimetern bedeutet. Die Formel gilt innerhalb der Grenzen, in welchen binnen einer bestimmten Zeit t noch Ausgleich erfolgt bei $x$maliger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit in der Zeit $x \, . \, t$.

Auch bei der succesiven Verdünnung der Flüssigkeit im Pergamentdialysator ergab sich zuerst ein allmähliches Sinken

der Diffusionsgeschwindigkeit bis zu einem gewissen Concentrationsgrade, von dem aus sie sich dann wieder hob.

Wie schon früher erwähnt, vollzieht sich natürlich die Verdünnung der oberen Flüssigkeit bei vergrössertem Volumen der unteren entsprechend rascher; je grösser nun verhältnissmässig das untere Volumen genommen wurde, um so mehr empfiehlt es sich, bis zum Ausgleich diosmiren zu lassen. Es lässt sich auf diese Weise bei unbeschränktem Verbrauche von destillirtem Wasser mittelst Goldschlägerhäutchens schon in sechs Stunden eine erhebliche Herabminderung der Concentration erzielen. Denn wenn in sechs Stunden bei einer Belegung von 40—200 ccm 1,61 g austreten und 0,39 g $= g:(o+E+u)/(o+E)$ zurückbleiben, so gehen bei einer Belegung von 40—400 ccm 1,7898 g weg und bleiben 0,2102 $= g:(o+E+2u)/(o+E)$ g zurück, und es ist bei $x$facher Vergrösserung der unteren Flüssigkeit demgemäss der Rückstand auf dem Dialysator:

$$(II) \qquad = g : \frac{o + E + xu}{o + E} = g \cdot \frac{o + E}{o + E + xu}.$$

(II) mit (I) verglichen, zeigt deutlich, dass es viel vortheilhafter ist, dieselbe Quantität destillirten Wassers zu wiederholter Erneuerung, als zu einmaliger Vergrösserung der äusseren Flüssigkeit zu benutzen; denn im ersten Falle ist x Exponent des ganzen Nenners, durch den das ursprünglich vorhandene NaCl dividirt wird, im zweiten Falle nur Factor eines additiven Gliedes dieses Nenners.

Wird o, d. i. die in den Dialysator gebrachte Flüssigkeit um das $y$fache vermehrt, so verlangsamt sich die Verdünnung; denn man hat dann für den oben gebliebenen Rest von NaCl den Werth $yg.(E+y.o)/(u+E+y.o)$, und dieser Werth ist grösser, als $yg.(E+o)/(u+E+o)$. Tritt gleichzeitig Vermehrung der äusseren Flüssigkeit um das $x$fache ein, so ist der Rest oben $= yg.(E+y+o)/(ux+E+y.o)$, derselbe wird also wieder entsprechend verkleinert. Ersteren Fall, die Verminderung des relativen Diffusats durch Vergrösserung des Volumens im Dialysator, deutet schon Graham[1]) an.

1) Graham, l. c. p. 31.

Der tiefgehende Unterschied, den Graham[1]) zwischen Colloiden und Krystalloiden als bestehend annahm, reducirte sich seitdem beträchtlich, und wir verbinden gegenwärtig[2]) bei dialytischen Untersuchungen mit dem Namen „Colloid" nur noch den Begriff eines verhältnissmässig langsam diffundirenden Körpers gegenüber einem Krystalloid, welche Bezeichnung wir allen verhältnissmässig rasch diffundirenden Körpern zutheilen. Doch liesse sich, wie schon aus den von Graham[3]) angeführten Tabellen ersichtlich ist, jedenfalls eine fortlaufende Reihe der Permeabilitätscoëfficienten ohne grosse Intervalle feststellen, wenn nur passende Stoffe zahlreich genug ausgewählt würden.

Die Hauptresultate, welche ich mit den von mir ausgewählten Stoffen und den als brauchbar erkannten Diaphragmen bei der Dialyse von Lösungsgemischen erzielte, sind in den folgenden Tabellen niedergelegt. Die erste derselben ist, um den Gang der ziemlich complicirten Methode klarzulegen, welche W. Schmidt[4]) zuerst anwandte, um den Inhalt eines Lösungsgemisches getrennt zu bestimmen, etwas ausführlicher behandelt.

Temp. 17°. Thon, luftleer. 4.24 Stunden.

Belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzucker u. 15 ccm fünfproc. NaCl.

belegt	30 — 150
entnommen	40 — 140
Gesammtsilberverbrauch in ccm .	30,87 — 96,64
Inhalt an NaCl in Grammen . .	0,1816 — 0,5682
Hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,454 — 0,406

Ich kann mir nun 100 ccm des innen befindlichen Lösungsgemisches zusammengesetzt denken aus $a = 45,4$ g einproc. Kochsalzlösung und aus $100 - a = 54,6$ g Rohrzuckerlösung vom specifischen Gewichte x. Dann ist nach Schmidt das specifische Gewicht des Lösungsgemisches:

$$s = 100 : \left(\frac{a}{s_1} + \frac{100 - a}{s_2}\right).$$

1) Graham, l. c. p. 2.
2) Pfeffer, l. c. p. 34. Anm. 3.
3) Graham, l. c. p. 35. 36.
4) W. Schmidt, Pogg. Ann. **114.** p. 337 ff. 1861.

In dieser Formel ist s durch directe Messung, a und s_1 durch Messung und Berechnung bekannt; also kann $s_2 = x$ berechnet werden. Es ist nämlich:

$$x = s_2 = \frac{s s_1 (100 - a)}{100 . s_1 - s . a}.$$

Im gegebenen Falle war:

Innen	Aussen
$s = 1,0085$	$s = 1,0036$
$a = 45,4$ ccm einproc. NaCl-Lösung	$a = 40,6$
spec. Gew. der einproc. Lösung $s_1 = 1,0073$	$s_1 = 1,0073$
$100 - a = 54,6$	$100 - a = 59,4$
$s_2 = 1,0094$	$s_2 = 1,00105$

Aus dem specifischen Gewichte s_2 wird nun unter Zuhülfenahme der entsprechenden, schon früher angeführten Tabellen der Procentgehalt berechnet; hier ergibt sich nach **Brix**[1]), dass in 100 ccm des Lösungsgemisches 54,6 ccm vom specifischen Gewichte 1,0094 und vom Procentgehalte 2,413 enthalten sind. Daraus endlich findet man die Menge des in den 40 ccm des oben befindlichen Lösungsgemisches enthaltenen Zuckers:

$$\frac{2,413 . 54,6 . 40}{100 . 100} = 0,527 \text{ g}.$$

		Aussen
Procentgehalt d. $(100 - a)$ ccm	2,413	0,260
Inhalt an Zucker in Grammen	0,527	0,2162

Es trat also aus dem Lösungsgemisch im Dialysator ca. 7,5 mal soviel NaCl aus als Zucker.

Temp. 17°. **Thon**, nicht luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung. 4.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	33	147
Gesammtsilberverbrauch in ccm	42,5	85,1
Inhalt an NaCl in Grammen	0,2498	0,5004
hieraus ber. Procentgehalt an NaCl	0,763	0,340
$a =$	76,3	34
$100 - a =$	23,7	66
$s =$	1,0123	1,003
$s_1 =$	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,0287	1,00078
Procentgehalt von $100 - a$ ccm	7,247	0,20046
Inhalt an Zucker in Grammen	0,5667	0,194481

1) **Brix**, Chem. Centralbl. 1855. p. 267.

Temp. 15°. Thon, luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. Harnstofflösung 6.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	40	140
Verbr. v. salpeters. Quecksilberoxyd in ccm für 10 ccm	4,2	4,2
Inhalt an Harnstoff in Grammen	0,168	0,588
Procentgehalt der Harnstofflösung	0,42	0,42
$a = 42$; $100 - a =$	58	42—58
spec. Gew. d. einproc. Harnstofflös.	1,0028	$s_1 =$ 1,0028
spec. Gew. d. Lösungsgemisches	1,0057	$s =$ 1,0019
$s_2 =$	1,0078	$s_2 =$ 1,00125
Proc.-Geh. a. Zucker v. $100 - a$ ccm	2,008	0,321
Inhalt an Zucker in Grammen	0,466	0,279

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt 24 Stunden mit:

	15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. KCl-Lösung		15 ccm fünfproc. Rohrzuckerlösung und 15 ccm fünfproc. NaCl-Lösung	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	146	34	146
Gesammtsilberverbrauch in ccm	40	61	70	58
Inhalt in Grammen	0,2984	0,4551	0,412	0,341
hieraus ber. Procentgeh. an KCl	0,878	0,312	1,212	0,2336
$a =$	87,8	31,2	12,1 zehnproc. Lös.	23,36 1 proc. Lös.
$100 - a =$	12,2	68,8	87,9	76,64
$s =$	1,0145	1,00225	1,0165	1,0021
spec. Gew. d. 1 proc. KCl-Lös. $s_1 =$	1,0067	1,0067	$s_1 =$ 1,0736	1,0073
$s_2 =$	1,073	1,00023	$s_2 =$ 1,0091	1,0019
Procentgehalt an Zucker in $100 - a$ ccm	17,045	0,0591	2,337	0,06168
Inhalt an Zucker in Grammen	0,7079	0,05349	0,69729	0,06901

Temp. 17°. Thon, luftleer, belegt mit fünfproc. Rohrzuckerlösung 4.24 Stunden.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	34	145
specifisches Gewicht	1,0095	1,0015
hieraus berechneter Procentgehalt	2,439	0,385
Inhalt an Zucker in Grammen	0,95365	0,55825

Temp. 16°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. ClNa und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $^1/_2$ und $1^1/_2$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$^1/_2$ St.	$1^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.
	198 ccm	198 ccm	198 ccm	46 ccm
Silberverbrauch in ccm . . .	33,6	42,3	48	46,1
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,1975	0,2487	0,2822	0,2711
hieraus ber. Procentgeh. an NaCl	0,1	0,1256	0,1425	0,5893
$a =$	10	12,56	14,25	58,93
$100 - a =$	90	87,44	85,75	41,07
$s =$	1,0008	1,00104	1,0013	1,011
$s_1 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,00008	1,00015	1,0003	1,0163
Pocentgehalt d. $100 - a$ ccm .	0,02056	0,0385	0,0771	4,161
Inhalt an Zucker in Grammen	0,036638	0,06663	0,130908	0,786

Zucker wurde also im ganzen gefunden 1,02017 g.

Temp. 16°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde nach $^1/_2$ und $1^1/_2$ Stunden erneuert.

	Aussen wurden entnommen nach			Innen nach
	$^1/_2$ St.	$1^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.	$3^1/_2$ St.
	199 ccm	198,5 ccm	198,5 ccm	44 ccm
Silberverbrauch in ccm . . .	29	40,5	46,5	54
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,17059	0,2381	0,2744	0,3175
Procentgehalt an NaCl . . .	0,0857	0,125	0,1383	0,588
$a =$	8,57	12,5	13,83	58,8
$100 - a =$	91,43	87,5	86,17	41,2
$s =$	1,0007	1,00102	1,00125	1,0113
$s_1 =$	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
$s_2 =$	1,000076	1,000143	1,00029	1,017
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm .	0,01953	0,03675	0,07435	4,34
Inhalt an Zucker in Grammen	0,03553	0,0634	0,12748	0,7867

Zucker wurde also im ganzen gefunden: 1,0131 g.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohr-

zucker; die äussere Flüssigkeit wurde 1,3 und 9 Stunden nach Beginn des Versuches erneuert.

	Aussen befanden sich nach				Innen nach
	1 St.	3 St.	9 St.	21 St.	21 St.
entnommen	196	197	197	196	54
Silberverbrauch in ccm	66,6	31,3	24,9	10,4	2,7
KCl in Grammen . .	0,4968	0,2335	0,1856	0,0779	0,0201
Procentgehalt an KCl	0,2535	0,1179	0,0947	0,0382	0,0382
$a =$	25,35	11,79	9,47	3,82	3,82
$100 - a =$	74,65	88,21	90,53	96,18	96,18
$s =$	1,0019	1,0011	1,001	1,0009	1,0017
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,00025	1,00034	1,00064	1,00067	1,00148
Procentgeh. an Zucker	0,06425	0,0874	0,1619	0,1722	0,3803
Zucker in Grammen .	0,094	0,1518	0,2887	0,3246	0,1975

Der Gesammtinhalt an Zucker ergibt sich hier = 1,0566 g. Wie vorauszusehen, ist das Ergebniss der Zuckerbestimmung in dem Lösungsgemisch etwas weniger genau, als der in dem Gemisch befindlichen Mengen von NaCl und KCl. Währenddem bei letzteren das Gesammtresultat nur selten um mehr als 1 Proc. von dem anfangs hineingegebenen Quantum abweicht, sich aber meist in noch beträchtlich engeren Grenzen bewegt, kommen bei ersterem Stoff Abweichungen bis über 5 Proc. vor, eine Folge der wegen der erheblich complicirteren Bestimmungsmethode vermehrten Fehlerquellen.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 40 ccm fünfproc. KCl. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an KCl in g	Relatives Diffusat
8	195	112	0,835	0,417
$8^1/_2$	197	63,5	0,4737	0,407
9	199	36,7	0,2739	0,396
$9^1/_2$	199,5	18,4	0,1373	0,328
10	200	11	0,0746	0,293
Innen	50	26,6	0,0258	
		286,2	2,0003	

Von einer fünfproc. NaCl-Lösung traten durch nicht luftleeres Goldschlägerhäutchen in der ersten halben Stunde 0,5968 und während der ersten $2^1/_2$ Stunden bei gleichfalls halbstündiger Erneuerung 1,6328 g aus. Die hier diesen Zeiten entsprechenden Zahlen sind 0,835 und 1,9745. Hieraus berechnet sich die relative Diffusionsgeschwindigkeit der beiden Stoffe unter Zugrundelegung der in einer halben Stunde diffundirten Salzmengen KCl : NaCl wie 1 : 0,72, und wenn man die in $2^1/_2$ Stunden diffundirten Gesammtmengen in Betracht zieht:

$$KCl : NaCl = 1 : 0{,}827.$$

Graham[1]) gibt das ungefähre Diffusionsvermögen dieser beiden Salze = 1 : 0,841 an, wobei er aber eine beträchtlich längere Diffusionsdauer wählte.

Temp. 14°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm zehnproc. Zucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

	Aussen befanden sich um					Innen um 10
	8 St.	$8^1/_2$ St.	9 St.	$9^1/_2$ St.	10 St.	
ccm =	196	197,5	198,5	200	200	48
Silberverbrauch in ccm . . .	50,4	28,8	18	11	7,9	17,3
KCl in g . . .	0,376	0,2151	0,138	0,0821	0,0589	0,1291
Procentgehalt an KCl	0,1909	0,1085	0,0693	0,0412	0,0294	0,269
a =	19,09	10,86	6,93	4,12	2,94	26,9
100 = a =	80,91	89,14	93,07	95,88	97,06	73,91
s =	1,0014	1,00085	1,0006	1,00041	1,00032	1,0075
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00015	1,000135	1,00014	1,00014	1,00014	1,0188
Procentgehalt an Zucker . . .	0,0385	0,03469	0,036	0,036	0,0359	4,83
Inhalt an Zucker in g	0,061053	0,06092	0,06633	0,068684	0,069657	1,7139

1) Graham, l. c. p. 19.

Temp. 17°. Schweinsblase luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker. Die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen				Innen um 12 St.
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	
ccm =	200	200	200	200	41
Inhalt an KCl in g .	0,3282	0,1875	0,1343	0,1130	0,2387
Procentgeh. an KCl .	0,1641	0,0937	0,0671	0,0565	0,582
a =	16,41	9,37	6,71	5,65	58,2
$100 - a$ =	83,59	90,63	93,29	94,35	41,6
s =	1,0013	1,0007	1,0006	1,0005	1,0124
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00024	1,00018	1,00015	1,000125	1,0166
Procentgeh. an Zucker	0,0617	0,0462	0,0385	0,03212	4,244
Inhalt an Zucker in g	0,10315	0,083742	0,07183	0,06061	0,7236

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen um				Innen um 12 St.
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	
ccm	196	198	199	200	48
Silberverbr. in ccm .	72,6	34,5	13	7	7
KCl in Grammen .	9,5409	0,2573	0,097	0,0522	0,0522
Procentgeh. an KCl .	0,276	0,130	0,0487	0,0261	0,1087
a =	27,6	13	4,87	2,61	10,87
$100 - a$ =	72,4	87	95,13	97,39	89,13
s =	1,00203	1,00105	1,0005	1,0003	1,0064
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
s_2 =	1,00026	1,000224	1,00018	1,00013	1,0063
Procentgeh. an Zucker	0,0668	0,0575	0,0464	0,0334	1,619
Inhalt an Zucker in g	0,09458	0,09907	0,08779	0,065056	0,6764

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9996 g
" " " " " Zucker " 1,0139 g.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. KCl und 20 ccm fünfproc. Rohrzucker; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Aussen wurden entnommen um				Innen um 12 St.
	9 St.	10 St.	11 St.	12 St.	
ccm	198,5	199	199,5	200	43
Silberverbr. in ccm	36,5	24,5	17,5	13	42,5
KCl in Grammen	0,2723	0,1827	0,1305	0,0970	0,3170
Proc.-Geh. an KCl	0,1371	0,0918	0,0654	0,0485	0,7372
$a =$	13,71	9,18	6,54	4,85	73,72
$100 - a =$	86,29	90,82	93,46	95,15	26,28
$s =$	1,00102	1,00073	1,00054	1,0004	1,01325
$s_1 =$	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067	1,0067
$s_2 =$	1,000125	1,000125	1,000107	1,000083	1,0293
Proc.-Gh. a. Zucker	0,03097	0,03097	0,0275	0,02132	7,394
Inh. a. Zucker in g	0,005273	0,05535	0,050962	0,04147	0,82582

Im ganzen wurde also an KCl gefunden: 0,9995 g
" " " " " Zucker " 1,02633 g.

Die vorliegenden Versuche, die aus einer grösseren Anzahl angestellter ausgewählt sind, zeigen, dass auch verhältnissmässig rasch diffundirende Körper, also die sogenannten Krystalloide, durch Dialyse voneinander getrennt werden können. Dies ist natürlich umso vollständiger und schneller möglich und mit umso geringerem, gleichzeitigem Uebertritt des schwächer diosmirenden Körpers verbunden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden im Gemische befindlichen Stoffe auseinander liegen.

Der Trennungsvorgang wird im allgemeinen durch den Umstand begünstigt, dass sich die Diffusionsschnelligkeit der einzelnen Stoffe im Lösungsgemisch meist zu Gunsten des rascher diosmirenden Körpers verschiebt, und dies umso mehr, je grösser der Unterschied der Geschwindigkeiten ist, mit welcher die einzelnen Stoffe für sich diosmiren. Letzteres Verhältniss glaubte man früher durch die „Diffusionsconstanten“ ein- für allemal ausdrücken zu können. So gab Graham[1]) für die Diffusionsgeschwindigkeiten einer 2proc.

1) Graham, Lieb. Ann. **121.** p. 36. 1862.

NaCl und einer 2 proc. Rohrzuckerlösung das Verhältniss: 1:0,472 an. Voit[1]) und Beilstein berechneten die Diffusionsconstanten für Zucker, ClNa und ClK = 0,314 = 1,74:2,074. Dagegen wurde, wie schon erwähnt, in neuester Zeit von v. Wroblewski[2]) nachgewiesen, „dass eine eigentliche Diffusionsconstante nicht existire, sich vielmehr in jedem speciellen Falle der Versuchsanordnung auch specielle Werthe ergeben.“ Letztere Anschauung bestätigt sich auch durch meine Versuche.

So ergibt sich die Diffusionsschnelligkeit von NaCl aus den Tabellen p. 240, 241, 250, 255, 257, wenn man die Menge Zucker, welche in 6 Stunden durch Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier diffundirte, mit jener Menge NaCl als Einheit vergleicht, welche in 6, 4, 2, 1 Stunden durch Goldschlägerhäutchen diosmirte, 1,9, 2,5, 4,5, 7,2 mal so gross und bei der Diffusion durch Pergamentpapier 3, 5,7, 6, 6,9 mal so gross, als die von Rohrzucker. Bei gleicher Concentration beider Stoffe (NaCl und Zucker 5 Proc.) traten aus dem Lösungsgemisch durch gewöhnliches Pergamentpapier 4,8 und durch luftleeres Pergamentpapier 5,4 mal soviel g NaCl als Zucker.

Aus einem Lösungsgemisch, das KCl und Zucker zu je 5 Proc. enthielt, diffundirte durch gewöhnliches Pergamentpapier während der ersten Stunde 5,3 mal und durch luftleeres Goldschlägerhäutchen 5,7 mal soviel KCl als Zucker.

Haben die beiden Lösungen des Lösungsgemisches ungleichen Procentgehalt, so tritt, wenn der langsamer diosmirende Stoff mit mehr Procenten vorhanden ist, diese Herabminderung der demselben zukommenden Diffusionsgeschwindigkeit in erhöhtem Grade auf. Wenn es sich um Reinigung einer Lösung von Salzen u. s. w. oder um Bestimmung von Arsenik und dergleichen in einer Flüssigkeit handelt, ist dies immer der Fall. So trat aus dem Lösungsgemisch, das aus 10 Proc. Zucker und 5 Proc. KCl zusammengesetzt war, während der ersten halben Stunde mehr als sechsmal und während der dritten halben Stunde noch mehr

1) Voit u. Beilstein, Pogg. Ann. **130.** p. 233, 423. 1867.

2) v. Wroblewski, Wied. Ann **13.** p. 607. 1881.

als zweimal soviel KCl aus, als Zucker, obwohl jetzt die Flüssigkeit oben nur mehr 2 Proc. ClK und noch 9,5 Proc. Zucker enthielt.

Bei Diffusionsversuchen mit Lösungsgemischen in überstehendes Wasser, ohne Diaphragma, constatirt schon Graham[1]), „dass die Ungleichheit in dem Diffusionsvermögen bei gemischten Salzen vergrössert ist, und die wirklich eintretende Scheidung derselben somit diejenige übertrifft, welche man nach dem relativen Diffusionsvermögen der gemischten Substanzen erwarten sollte, und deutet später an, dass dazwischen gebrachte Scheidewände diesen Umstand nicht ändern dürften.

Doch ist die Vermehrung des Scheidungsvermögens zweier Stoffe bei der reinen Hydrodiffusion grösser als bei Anwendung eines Diaphragmas, weil in ersterem Falle die obersten Schichten den rascher diffundirenden Körper in grossem Ueberschuss enthalten und durch Herausheben derselben mittelst der Pipette also die Menge des einen Stoffes beträchtlich verkleinert wird, während vom schwächer diosmirenden Körper nur ein viel kleineres Quantum bis in die obersten Schichten vordringt und infolge dessen mit entnommen wird. So fand Graham[2]) in den oberen 6 von 16 Schichten zusammen 72 Proc. KCl und nur 28 Proc. NaCl.

Bei der Diffusion durch ein Diaphragma muss dagegen der Gesammtinhalt der äusseren Flüssigkeit untersucht werden, ohne dass nach einzelnen Schichten unterschieden werden könnte. Es stellt sich also das Verhältniss ähnlich, wie wenn bei reiner Hydrodiffusion sämmtliche aufgelagerte Schichten zugleich abgeschöpft und ihr Gesammtinhalt bestimmt würde. Allerdings erfordert die Scheidung mittelst reiner Hydrodiffusion viel grössere experimentelle Sorgfalt und verhältnissmässig lange Zeit, bis ein entsprechendes Quantum des diffusibleren Stoffes in die obersten Schichten gelangt ist.

---

1) Graham, l. c. p. 19, 30.

2) Graham, l. c. p. 20.

Sollen dagegen zwei Stoffe, welche beide eine beträchtliche Diffusionsgeschwindigkeit besitzen, durch Gefässdiffusion, also im Dialysator getrennt werden, so empfiehlt es sich, das äussere Wasser in möglichst kurzen Zeiträumen zu wechseln. Denn die Concentration der äusseren Flüssigkeit nimmt in Bezug auf den diffusiblen Stoff rascher zu, als in Hinsicht auf den weniger diffusibeln, und verlangsamt deshalb alsbald den ferneren Uebergang des ersteren mehr, als den des letzteren.

Je höher der Permeabilitätscoëfficient des betreffenden Diaphragmas ist, in desto geringeren Zwischenräumen ist natürlich die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit angezeigt. Ist bei Pergamentpapier einstündige Erneuerung hinreichend, so ist dem entsprechend bei Goldschlägerhäutchen halbstündige empfehlenswerth. Letzteres Diaphragma gestattet überhaupt die schnellste Entfernung des diffusibleren Stoffes. So war bei Anwendung desselben und einstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit nach vierstündiger Dialyse der ursprünglich 5 Proc. betragende KCl-Gehalt des zu trennenden Lösungsgemisches auf $^1/_{10}$ Proc. — bei Anwendung von Pergamentpapier unter den gleichen Umständen aber erst auf $^7/_{10}$ Proc. herabgesunken. Dabei waren bei Pergamentpapier 18 Proc. und bei Goldschlägerhäutchen 33 Proc. Zucker durchgegangen. Bei der Dialyse durch Goldschlägerhäutchen und halbstündigem Wechsel der äusseren Flüssigkeit war der Procentgehalt eines ursprünglich 5 Proc. KCl enthaltenden Lösungsgemisches nach $2^1/_2$ Stunden auf 0,27 Proc. herabgesunken, während gleichzeitig von den vorhandenen 2 g Zucker nur 0,29 g diffundirt waren.

Aenderung der Temperatur wirkt bei Gebrauch einer Scheidewand viel weniger auf die Trennung ein, als bei reiner Hydrodiffusion, und waren deshalb die geringen Temperaturschwankungen während meiner Versuche von keinem bemerkenswerthen Einfluss auf deren Resultate.

Der luftfreie Zustand eines Diaphragmas beschleunigt im allgemeinen mehr den Durchgang des diffusibleren Stoffes und begünstigt infolge dessen die Trennung. Es ist dies auch leicht verständlich, da durch die Evacuation ja nur die

relativ kleinsten capillaren Räume den schon früher für die Diffusion in Betracht kommenden hinzugefügt werden.

Was die Mengen des in jedem einzelnen Zeitabschnitt übertretenden, langsamer diffundirenden Stoffes betrifft, so wirken auf die ursprüngliche relative Diffusionsgeschwindigkeit desselben offenbar drei Hauptfactoren in verschiedenem Sinne modificirend ein. Vermindernd wirkt der Umstand, dass, weil — wie schon Graham annahm — die einzelnen Molecüle der in der Lösung befindlichen Körper für sich diosmiren, die des diffusibleren denen des langsamer diosmirenden Stoffes auch einen Theil der Poren und intertragmatischen Zwischenräume verlegen und zur eigenen Diffusion in Anspruch nehmen, welche den letzteren ausserdem vermöge ihrer Molecularbeschaffenheit offen gestanden wären.

Gleichviel ob nun diese Erscheinung ihre Hauptursache nur in der verschieden grossen räumlichen Ausdehnung der Molecüle hat, wie es Traube[1]) wenigstens für amorphe gegenüber krystallisirenden Körpern annimmt, oder in der verschieden grossen Anziehung, resp. Abstossung zwischen Wasser und Diaphragma einerseits und den gelösten Stoffen andererseits, wie Pfeffer[2]) und Willibald Schmidt[3]) behaupten, soviel ist sicher, dass sie als die Trennung beträchtlich förderndes Element fast immer beobachtet werden konnte.

Andererseits ist zu erwarten, dass, weil bei fortgesetzter Erneuerung der äusseren Flüssigkeit der Procentgehalt des Lösungsgemisches im Dialysator in Bezug auf den schneller diosmirenden Stoff bald sehr klein wird, deshalb später ein grösserer Bruchtheil des weniger rasch diosmirenden Körpers auszutreten vermag. Je weniger Molecüle des ersteren nämlich sich noch in der oberen Lösung befinden, umso mehrere der im gegebenen Falle für beide Stoffe vorhandenen, molecularen und capillaren Durchgangsgelegenheiten, deren sich anfangs jene, vermöge ihrer durch was immer veranlassten grösseren Diffusionsgeschwindigkeit bemächtigt hatten,

1) Traube, Reichert's u. Du Bois Reymond's Archiv f. Anatomie. 1867. p. 131.

2) Pfeffer, l. c. p. 43.

3) W. Schmidt, Pogg. Ann. **114.** p. 386. 1861.

werden nun wieder für den langsamer diosmirenden Körper frei.

Dazu kommt ferner, dass besonders bei Diaphragmen mit grosser Permeabilität schon nach ein paarmaliger Erneuerung auch der Procentgehalt des langsamer diosmirenden Stoffes, wenn auch nur in geringem Grade, vermindert wird, und dieser Umstand wieder als die fernere Diffusionsgeschwindigkeit vermindernd in Betracht gezogen werden muss. Natürlich überwiegt bei fortgesetzter Erneuerung dieser letztere Factor die beiden Vorhergehenden von einem gewissen Zeitpunkt an, und die Mengen des durchgegangenen, schwächer diosmirenden Körpers werden nun constant kleiner. Doch dürfte es nicht leicht gelingen, in diese von so verschiedenen Factoren bedingte, verwickelte Function wünschenswerthe Klarheit zu bringen.

Ich gehe nun über zu dem letzten Theil meiner Versuche, welche die Trennung von solchen Lösungsgemischen zum Gegenstand hatten, in denen der eine Körper grosses, der andere relativ kleines Diffusionsvermögen besitzt, also zur Trennung von Krystalloiden und Colloiden im Sinne Graham's. Auch hier bildete der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, sowie der Anwendung von luftfreien gegenüber gewöhnlichen Diaphragmen — in erster Linie natürlich Goldschlägerhäutchen — Hauptgegenstand der Untersuchung, obwohl auch der dem Stoffübertritt entgegengesetzten Wasserbewegung, der Endosmose, volle Beachtung geschenkt wurde.

Temp. 16—17°. Thon, luftleer, belegt. 3.24 Stunden mit 15 ccm fünfproc. Gummi und

	15 ccm 5-proc. KCl		15 ccm 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	34	146	34	146
Silberverbrauch in ccm . . .	33	68	45,1	83,2
Inhalt an KCl in Grammen .	0,2462	0,5073	0,2652	0,4704
Procentgehalt an KCl . . .	0,7241	0,3475	0,78	0,3222

	15 ccm 5-proc. KCl		15 ccm 5-proc. NaCl	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
a =	72,41	34,75	78	32,22
$100 - a$ =	27,59	65,25	22	67,78
s =	1,0127	1,00233	1,0135	1,0023
s_1 =	1,0067	1,0067	1,0073	1,0073
s_2 =	1,0285	0,9998 = 1	1,0361	0,9998
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi	7,91315	innerhalb der Fehlergrenze, also der Inhalt an ClK = 0	10,055	Also:
Inhalt an Gummi in Grammen	0,74326		0,7521	NaCl = 0

Temp. 16—17°. Thon, 5.24 Stunden, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gerbsäure.

	luftleer		nicht luftleer	
	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	30	150	30	150
entnommen	39	141	32	148
Silberverbrauch in ccm	32,2	95	34,5	93
Inhalt an NaCl in Grammen .	0,1894	0,5586	0,2027	0,5435
Procentgehalt an KCl	0,485	0,396	0,6334	0,3672
a =	48,5	39,6	63,34	36,72
$100 - a$ =	51,5	60,4	36,66	63,28
s =	1,0075	1,0025	1,0094	1,0026
s_1 =	1,0073	1,0073	1,0073	1,0073
s_2 =	1,0076	1,9993	1,013	0,9998
Proc.-Geh. d. $100 - a$ ccm a. Gerbs.	1,9	Also Gerbsäure nicht nachweisbar	3,325	Gerbsäure nicht nachweisbar
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,3808		0,3812	

Temp. 15—17°. Thon luftleer, belegt mit 15 ccm fünfproc. NaCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

Die äussere Flüssigkeit 150 ccm wurde nach je 4 24 Stunden erneuert; da Vorversuche bereits ergeben hatten, dass in dieser Zeit merkbare Mengen Gummi nicht austraten, wurde nur das übergetretene NaCl bestimmt und erst zuletzt der Inhalt analysirt.

Es	waren	nach	4	Tagen	0,5213	g	ausgetreten
"	"	"	8	"	0,1454	"	"
"	"	"	12	"	0,0572	"	"
"	"	"	16	"	0,026	"	"
"	"	"	20	"	0,011	"	"
Innen	"	"	20	"	0,05	"	vorhanden
					0,7659 g		

Da nach 20 Tagen innen 41 ccm waren, ergibt sich der Procentgehalt an NaCl = 0,012; derselbe ist also während dieser Zeit um das Vierzigfache verringert worden = a = 1,2, 100 − a = 98,8, s = 1,0065; s_1 = 1,0073; s_2 = 1,00644. Proc.-Gehalt an Gummi: 1,84799; Inhalt an Gummi: 0,74858. Die ursprünglich in dem Thondialysator vorhandenen 0,75 g Gummi konnten also nach 20tägiger Dialyse noch fast vollständig nachgewiesen werden. Da somit während eines Zeitraumes, der hinreicht, um den bei weitem grössten Theil des Salzes zu entfernen, Stoffe, deren Diffusionsgeschwindigkeit eine relativ sehr geringe ist, gar nicht oder nur in verschwindend kleinen Quantitäten austreten, so ist unter gewissen Bedingungen auch die Dialyse solcher Lösungen, welche organische Häute leicht zerstören würden, durch Thondialysatoren empfehlenswerth.

Temp. 16°. Sandstein luftleer, belegt 4.24 Stunden mit fünfproc. Gerbsäure und fünfproc. Zucker.

	Innen	Aussen
belegt mit 20 ccm Gerbs. u. 20 ccm Zucker	40	200
entnommen	49	191
specifisches Gewicht der Gesammtlösung	s = 1,0139	1,0005
spec. Gewicht der Lösung nach Fällung der Gerbsäure nach Hammer[1]	s_1 = 1,0061	1,0005
das durch Subtraction erhaltene spec. Gew. der Gerbsäurelösung allein	s_2 = 1,0078	1,0005
aus s_1 berechn. Procentgehalt der Zuckerlös.	1,568	0,123
Inhalt an Zucker in Grammen	0,7683	0,235
aus s_2 berechneter Procentgehalt der Gerbsäurelösung	1,95	Aussen konnte Gerbsäure nicht nachgewiesen werden
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,946	

Temp. 16—17°. Thon luftleer, belegt 24 Stunden mit 15 ccm fünfproc. HCl und 15 ccm fünfproc. Gummi.

	Innen	Aussen
belegt	30	150
entnommen	36	144
Silberverbrauch in ccm	86	118
HCl in g	0,31612	0,4338
Procentgehalt an HCl	0,6872	0,3013

1) Fresenius, Anleit. z. quantitativen Analyse. 4. Aufl. p. 840.

	Innen	Aussen
$a =$	68,72	Aussen
$100 - a =$	31,28	war Gummi
$s =$	1,0115	nicht nach-
sp. Gew. der 1 Proc. HCl-Lösung $s_1 =$	1,0047	weisbar
$s_2 =$	1,0235	
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi	6,65258	
Inhalt an Gummi in Grammen . . .	0,74915	

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl. in g	Relatives Diffusat
$8^1/_2$	60	0,3528	0,353
9	38	0,2234	0,344
$9^1/_2$	24,5	0,1440	0,338
10	16	0,0948	0,330
$10^1/_2$	10,5	0,0617	0,325
11	7	0,04116	0,326
$11^1/_2$	5	0,02940	0,335
12	3,6	0,02117	0,343
$12^1/_2$	2,6	0,01531	0,370
Innen $12^1/_2$	4,3	0,02528	
		0,99902 g	

Taf. II Fig. 10.

Innen befanden sich 46 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt gleich:

$0{,}055; \quad a = 5{,}5: \quad 100 - a = 94{,}5;$
$s = 1{,}0084; \quad s_1 = 1{,}0073; \quad s_2 = 1{,}00773,$
Procentgehalt an Gummi = 2,43784;
Inhalt an Gummi in Gr. = 0,9589.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt	40—200
entnommen	46—194

Aussen.

Silberverbr. in ccm . .	131
Inhalt an NaCl in g . .	0,772
Procentgehalt an NaCl .	0,397

$s = 1{,}00292.$

Also sind keine nachweisbaren Mengen Gummi ausgetreten.

Innen.

Silberverbrauch in ccm .	39
Inhalt an NaCl in g . .	0,226
Procentgehalt an NaCl .	0,4913

$a = 49{,}13; \quad 100 - a = 50{,}87$
$s = 1{,}0114; \; s_1 = 1{,}0073; \; s_2 = 1{,}0148.$

Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi	4,1979
Inhalt an Gummi in g .	0,9817

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm, fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	54	0,3175	0,318
$8^1/_2$	35,5	0,2087	0,307
9	24	0,1411	0,297
$9^1/_2$	16,5	0,0970	0,292
10	11,5	0,0676	0,287
$10^1/_2$	8	0,04704	0,280
11	6	0,03528	0,290
$11^1/_2$	4,4	0,02587	0,303
12	3,2	0,01882	0,316
Innen	7	0,04116	
		1,00007 g	

Innen befanden sich 44 ccm, also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$$0{,}0935; \quad a = 9{,}35; \quad 100 - a = 90{,}65;$$
$$s = 1{,}0089; \quad s_1 = 1{,}0073; \quad s_2 = 1{,}00901;$$

Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 2,58008. Inhalt an Gummi in g = 1,0291.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Gummi und 20 ccm fünfproc. NaCl; 4 Stunden.

belegt . . . . 40—200
entnommen . . . . . 45—195

Aussen.

Silberverbr. in ccm . . 126
Inh. an NaCl in g . . . 0,742
Procentgehalt an NaCl . 0,38
$s = 1{,}0028$.
Gummi nicht nachweisbar.

Innen.

Silberverbrauch in ccm . 44
Inhalt an NaCl in g . . 0,258
Procentgehalt an NaCl . 0,5733
$a = 57{,}33$; $100 - a = 42{,}67$
$s = 1{,}012$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0182$.
Procentgehalt d. $100 - a$ ccm an Gummi 5,1722
Inhalt an Gummi in g . . 0,9932

Temp. 17°. Pergamentpapier luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit, 200 ccm, wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relatives Diffusat
$8^1/_2$	34	0,1999	0,200
9	26,5	0,1558	0,195
$9^1/_2$	21	0,1235	0,190
10	16	0,0941	0,181
$10^1/_2$	12,5	0,0734	0,172
11	10	0,0588	0,160
$11^1/_2$	8,5	0,04998	0,170
12	7,5	0,0441	0,181
$12^1/_2$	6,6	0,0388	0,194
Innen	27,4	0,01611	
		1,0015 g	

Innen befanden sich 44 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt an NaCl:

$= 0{,}3661$; $a = 36{,}61$; $100 - a = 63{,}39$;
$s = 1{,}0108$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0128$.

Procentgehalt der $100 - a$ ccm = 3,6559 Proc. Gummi;
Inhalt an Gummi in g = 1,01962.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi. 4 St.

belegt . . . . 40—200
entnommen . . . . 43,5—196,5

Aussen.

Silberverbr. in ccm . . 122,5
Inh. an NaCl in g . . 0,720
Procentgehalt an NaCl . 0,3679
$s = 1{,}0027$.
Gummi also nicht nachweisbar.

Innen.

Silberverbrauch in ccm . 47,5
Inh. an NaCl in g . . 0,279
Procentgeh. an NaCl . . 0,648
$a = 64{,}8$; $100 - a = 35{,}2$
$s = 1{,}0127$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00229$.
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm in Gummi 6,3783
Inhalt an Gummi in g . 0,99298

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl u. 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder halben Stunde erneuert.

Entnommen um	Silberverbr. in	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
8	29	0,1705	0,170
$8^1/_2$	23	0,1350	0,163
9	18	0,1058	0,153
$9^1/_2$	14,8	0,0869	0,148
10	12	0,0705	0,140
$10^1/_2$	10	0,0588	0,136
11	9	0,0529	0,142
$11^1/_2$	8,2	0,0482	0,151
12	7,5	0,0441	0,163
Innen	38,5	0,2263	
		0,9990	

Taf. II Fig. 12.

Innen befanden sich 42 ccm; also ergibt sich der Procentgehalt von NaCl =:

0,5388; $a = 53{,}88$; $100 - a = 46{,}22$,
$s = 1{,}0116$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}0189$;
Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 5,14131; Inhalt an Gummi in g = 0,99803.

Temp. 17°. Pergamentpapier nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi 4 Stunden.

belegt	40—200
entnommen	41,5—198,5

Aussen

Silberverbr. in ccm . .	112,5
Inhalt an NaCl	0,663
Procentgeh. an NaCl . .	0,334
$s =$	1,00245

Gummi also nicht nachweisbar.

Innen

Silberverbr. in ccm . . .	57,5
Inhalt an NaCl in g . .	0,338
Procentgeh. an NaCl . .	0,8014

$a = 80{,}14$; $100 - a = 19{,}86$;
$s = 1{,}014$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}042$;

Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi =	11,8189
Inhalt an Gummi in g .	0,9954

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi, die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	196,5	90,9	0,5344	0,535
10	198	37,6	0,2211	0,476
11	199	17,8	0,1046	0,429
12	199,5	9,9	0,05801	0,418
1	200	6	0,03528	0,435
2	200	3,8	0,02234	0,486
Innen	47	4	0,02352	
			0,99925	Taf. II Fig. 11.

Für die Lösung innen ergibt sich der Procentgehalt an NaCl = 0,05; $a = 5$; $100 - a = 95$; $s = 1{,}008$; $s_1 = 1{,}0073$; $s_2 = 1{,}00798$ Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 2,28687; Inhalt an Gummi in g = 1,02172.

Temp. 17°. Goldschlägerhäutchen nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi, die äussere Flüssigkeit 200 ccm wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	197,5	77,3	0,4545	0,455
10	198,5	37,1	0,2182	0,400
11	199	17,7	0,1041	0,320
12	199,5	12,4	0,0729	0,326
1	200	7,9	0,04645	0,310
2	200	6,8	0,03998	0,386
Innen	46	10,7	0,0629	
			0,99903	

Procentgeh. d. inneren Lös. an NaCl 0,1367; $a = 13,67$, $100 - a = 86,33$, $s = 1,0088$; $s_1 = 1,0073$; $s_2 = 1,00898$.
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi $= 2,715$; Inh. an Gummi in g 1,0212.

Temp. 17°. Pergamentpapier, luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi: die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198	51	0,29988	0,300
10	198,5	35,5	0,2087	0,299
11	199	24	0,1411	0,287
12	200	16,5	0,0970	0,277
1	200	11	0,0647	0,279
2	200	9,5	0,05586	0,297
Innen	44,5	22,5	0,1323	
			0,99954	

Procentgehalt der inneren Lösung an NaCl $= 0,2973$, $a = 29,73$; $100 - a = 70,27$; $s = 1,0105$; $s_1 = 1,0073$; $s_2 = 1,0118$; Procentgehalt der $100 - a$ ccm in Gummi $= 3,2845$; Inhalt an Gummi in Grammen $= 0,9908$.

Temp. 17°. Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

Entnommen um	ccm	Silberverbr. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relatives Diffusat
9	198,5	43	0,2528	0,253
10	199	31,4	0,1825	0,248
11	199,5	22	0,1294	0,220
12	200	15	0,0882	0,200
1	200	13,5	0,0793	0,230
2	200	12	0,0706	0,266
Innen	42,5	33	0,194	
			0,9995	Taf. II Fig. 13.

Procentgehalt der inneren Flüssigkeit an NaCl = 0,4564; $a = 45,64$; $100 = a - 54,36$; $s = 1,0116$; $s_1 = 1,0073$; $s_2 = 1,01524$; Procentgehalt der $100 - a$ ccm an Gummi = 4,34167; Inhalt an Gummi in Grammen = 1,003 066.

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende der ersten halben Stunde und dann nach je $1^1/_2$ Stunden erneuert.

		luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Harnstoff der äusseren Flüssigkeit in Grammen bestimmt mittelst salpetersaurem Quecksilberoxyd	$8^1/_2$	0,204	0,18	0,12	0,11
	10	0,39	0,34	0,29	0,25
	$11^1/_2$	0,19	0,20	0,23	0,20
	1	0,10	0,13	0,155	0,14
	Innen	0,14	0,17	0,235	0,32
entnommen um		1,024	1,02	1,03	1,02
Anzahl d. ccm d. äusser. Flüssigkeit		46	45,5	43	41,5
Procentgehalt d. inneren Flüssigkeit an Harnstoff		0,3043	0,378	0,5465	0,771
$a =$		30,43	37,8	54,65	71,1
$100 - a =$		69,57	62,2	45,35	22,9
$s =$		1,0083	1,0087	1,0098	1,0106
spec. Gew. d. einproc. Harnstoffl. $s_1 =$		1,0028	1,0028	1,0028	1,0028
$s_2 =$		1,0107	1,0123	1,0186	1,038
Proc.-Geh. d. $100 - a$ ccm a. Harnstoff		3,059	3,51257	5,24415	10,702
Inhalt an Gummi in Grammen . .		0,97916	0,9944	1,00311	1,01609

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi, während 12 Stunden bei 17°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	47	193	42	198
Inh. an Harnstoff in g	0,1927	0,7913	0,2895	0,7128
Proc.-Geh. an Harnst.	0,41	0,41	0,6893	0,363
$a = 41$; $100 - a =$	59	$s = 1,00125$	$a = 68,93$	Gummi
$s =$	1,0083	Gummi nicht	$100 - a = 31,07$	nicht
$s_1 =$	1,0028	nachweisbar	$s = 1,0104$	nachweisbar
$s_2 =$	1,0121		$s_2 = 1,027$	
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi .	3,4561		7,63003	
Inhalt an Gummi in g	0,95838		0,99568	

Goldschlägerhäutchen, Pergamentpapier, belegt mit 20 ccm fünfproc. Harnstoff und 20 ccm fünfproc. Gummi, während 5 Stunden bei 17°.

	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
belegt	40—200	40—200	40—200	40—200
entnommen	45—195	44—196	42,5—197,5	41—199
Inh. an Harnstoff in g	0,335 innen	0,367	0,41,	0,514
	0,685 aussen	0,66	0,6	0,51
Procentgeh. an Harnstoff	0,351 aussen	0,337	0,3	0,256
$s =$	1,001 aussen	1,00095	1,00085	1,0007
Procentgeh. an Harnstoff	0,7444 innen	0,8182	0,96	1,254
$a =$	74,44	81,82	9,6	12,54
$100 - a =$	25,56	18,18	90,4	87,46
innen $s =$	1,009	1,0096	1,0109	1,012
$s_1 =$	1,0028	1,0028	1,0281 d. 10 Proc.-Lös.	1,0281
$s_2 =$	1,0299	1,0414	1,009	1,0097
Procentgeh. d. $100 - a$ ccm an Gummi	8,4399	11,6515	2,57724	2,7766
Inhalt an Gummi in g . .	0,9824	0,97652	0,9902	0,9716

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt mit 20 ccm fünfproc. NaCl und 20 ccm fünfproc. Gerbsäure; die äussere Flüssigkeit wurde am Ende jeder Stunde erneuert.

	Silberverb. in ccm	Inh. an NaCl in g	Relat. Diffus.	S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
aussen um 9	62	0,3646	0,365	30	0,1764	0,177
10	38	0,2237	0,352	24	0,1411	0,171
11	24	0,1411	0,343	19	0,1117	0,164
12	15,5	0,0911	0,337	15	0,0882	0,154
1	10	0,0588	0,328	11,5	0,0676	0,140
2	7	0,04116	0,341	9,5	0,05586	0,138
innen um 2	13,5	0,0805		61	0,3587	
		1,00096			0,99956	
Volumen d. inneren Flüssigkeit		51 ccm			45 ccm	
Procentgehalt an NaCl . . .		0,1576			0,797	
		$a = 15{,}76$; $100 - a = 84{,}24$			$a = 79{,}7$; $100 - a = 20{,}3$	
$s =$		1,0091			1,0157	
$s_1 =$		1,0073			1,0073	
$s_2 =$		1,0093			1,044	

		S.-V. in ccm	Inhalt an NaCl in g	Relat. Diffus.
Proc.-Geh. d. 100 – *a* ccm an Gerbsäure	2,375		11,05	
Inhalt an Gerbsäure in g . .	1,021		1,0099	

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, luftleer, belegt 3.24 Stunden mit 20 ccm fünfproc. Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gerbsäure. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	76	164	84	156
spec. Gew. des Lösungsgemisches	1,00389	1,00175	1,0038	1,00156
spec. Gew. nach Füllung d. Gerbsäure s_1 für Zucker	1,00165	1,0016	1,0016	1,00156
Hieraus ber. spec. Gew. d. Gerbsäure	1,00224	1,00015	1,002	1,00009
Procentgehalt an Zucker . . .	0,422	0,411	0,411	0,3949
Inhalt an Zucker in Grammen .	0,3208	0,662	0,3452	0,61607
Procentgehalt an Gerbsäure . .	0,56	0,0375	0,55	0,0225
Inhalt an Gerbsäure in Grammen	0,4256	0,0615	0,462	0,0352
Gesammtinhalt an Zucker . . .	0,9828		0,9612	
Gesammtinhalt an Gerbsäure . .	0,4871		0,4972	

Goldschlägerhäutchen, luftleer, Pergamentpapier, nicht luftleer, belegt 3.24 Stnnden mit 20 ccm fünfproc. Zucker und 20 ccm 2,5-proc. Gummi. Temp. 16—18°.

	Innen	Aussen	Innen	Aussen
belegt	40	200	40	200
entnommen	62	178	50	190
spec. Gew. des Lösungsgemisches .	1,0024	1,00168	1,0047	1,00164
Procentgeh. an Zucker bestimmt mittelst d. Saccharimet. v. Mitscherlich	0,411	0,40606	0,411	0,4086
Inhalt an Zucker in Grammen . .	0,251	0,7228	0,2055	0,7764
spec. Gew. der Zuckerlösung . .	1,0016	1,00158	1,0016	1,00159
spec. Gew. der Gummilösung . .	1,0026	1,0001	1,0031	1,00005
Procentgehalt an Gummi	0,7484	0,0288	0,8920	0,0144
Inhalt an Gummi in Grammen . .	0,464	0,0513	0,446	0,0274
Gesammtinhalt an Zucker	0,9738		0,9819	
Gesammtinhalt an Gummi . . .	0,5153		0,4734	

Einige der vorstehenden Untersuchungen sind auf beifolgender Tafel graphisch dargestellt. Die Curven wurden erhalten, indem der nach je $^1/_2$ oder 1 Stunde neu erhaltene Procentgehalt von NaCl als Abscisse, das zugehörige relative Diffusat als Ordinate aufgetragen wurde. Die Figuren beziehen sich auf die folgenden Resultate, Nr. 8 Goldschlägerhäutchen, belegt mit fünfproc. NaCl, relatives Diffusat bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit, Nr. 9 Nicht luftleeres Pergamentpapier, belegt mit fünfprocent. NaCl, bei einstündiger Erneuerung, Nr. 10 Luftleeres Goldschlägerhäutchen mit fünfproc. Gummi und fünfproc. NaCl, Diffusat an NaCl bei halbstündiger Erneuerung, Nr. 11 Dasselbe bei einstündiger Erneuerung; Nr. 12 und 13 Nicht luftleeres Pergamentpapier, Diffusat an NaCl bei halbstündiger und einstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Der erste Theil dieser Versuche, der die Trennung von Krystalloiden und Colloiden durch poröse Körper von geringer Permeabilität zum Gegenstand hatte, zeigte, dass durch Sandstein, Thon u. s. w., langsam diosmirende Stoffe, wie Gerbsäure und Gummi, in messbarer Menge überhaupt nicht austreten. Es würden sich also auch diese Diaphragmen (in erster Linie Thon) zur Dialyse eignen, wenn genügend Zeit zur Verfügung steht und die Aufstellung in einem gegen Verdunstung geschützten Raume erfolgt. Die Erneuerung der äusseren Flüssigkeit braucht hier, entsprechend der relativen Permeabilität dieser Stoffe, erst nach 48—96 Stunden vorgenommen zu werden.

Ungleich geeigneter und für Lösungen, welche organische Häute nicht zerstören, deshalb auch ausschliesslich empfehlenswerth, sind natürlich solche Diaphragmen, welche denselben Trennungseffect in viel kürzerer Zeit herbeiführen; denn wenn ein Lösungsgemisch so lange Zeit dem Luftzutritt ausgesetzt bleibt, wie es bei der Dialyse durch Thon u. s. w. nöthig ist, können in demselben leicht chemische Veränderungen und Umgestaltungen eintreten, welche sich bei kürzerer Zeitdauer der Dialyse noch nicht bemerkbar machen. Die schon früher erwähnten Factoren, welche bewirken, dass von zwei Stoffen eines Lösungsgemisches der für sich allein

schon rascher diffundirende seine Diffusionsgeschwindigkeit auf Kosten des anderen vermehrt, machen sich natürlich in erhöhtem Grade geltend, wenn die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten der in Lösung befindlichen Stoffe sehr weit auseinander liegen, wie z. B. bei Gummi und Gerbsäure einerseits und Salzen andererseits. Man kann deshalb bei entsprechender Versuchsanordnung in verhältnissmässig sehr kurzer Zeit ein Lösungsgemisch von Salzen und rasch diffundirenden Stoffen überhaupt befreien.

Den raschesten Trennungseffect, den ich erzielte, ergab der Dialysator mit evacuirtem Goldschlägerhäutchen als Diaphragma, bei halbstündiger Erneuerung der äusseren Flüssigkeit. Damit gelang es, schon binnen $4^1/_2$ Stunden die ursprünglich vorhandenen 1000 mg NaCl eines Lösungsgemisches, das 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl enthielt, auf 25 mg herabzumindern, also die Concentration des Lösungsgemisches hinsichtlich NaCl von 2,5 Proc. auf 0,053 Proc. zu verringern, während gleichzeitig noch keine nachweisbare Spur von Gummi austrat. War unter denselben Umständen das Goldschlägerhäutchen nicht evacuirt, so fanden sich am Schlusse des Versuches noch 41 mg NaCl in Lösung, bei Pergamentpapier in beiden Fällen 161 und 226 mg. Die vier Arten von Diaphragmen: Goldschlägerhäutchen — luftleer und nicht luftleer —, sowie Pergamentpapier — luftleer und nicht luftleer — ergaben also eine Herabminderung der 2,5 Proc. NaCl im Lösungsgemisch auf: 0,054 Proc.; 0,091; 0,366 Proc. und 0,53 Proc. Es hat also luftleeres Goldschlägerhäutchen die Concentration der oberen Lösung hinsichtlich NaCl gerade um zehnmal mehr verringert als gewöhnliches Pergamentpapier, wie es Graham benutzte.

Ich lasse eine Zusammenstellung folgen von den nach vierstündiger Dialyse erhaltenen Concentrationen an NaCl in einem Lösungsgemisch von 5 Proc. Gummi und 5 Proc. NaCl bei halbstündiger, einstündiger und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit.

Hieraus folgt klar, dass der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hauptsächlich durch das angewendete Diaphragma bedingt wird.

	Goldschlägerhäutchen		Pergamentpapier	
	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
Die Concentration innen war bei				
halbstündiger Erneuerung . .	0,088	0,136	0,45	0,643
bei einstündiger Erneuerung . .	0,11	0,32	0,575	0,81
ohne „ . .	0,49	0,573	0,64	0,814

Während bei luftleerem Goldschlägerhäutchen und vierstündiger Dialyse eine halbstündige Erneuerung der äusseren Flüssigkeit die ausgetretene NaCl-Menge um das $5^1/_2$fache vermehrt, findet sich bei gewöhnlichem Pergamentpapier nur $1^1/_4$ der Salzmenge aussen, welche auch ohne Erneuerung ausgetreten wäre. Gummi war in keinem Falle aussen nachweisbar.

Bei fünfproc. Harnstoff und fünfproc. Gummi wurden die 2,5 proc. Harnstoff des Lösungsgemisches binnen fünf Stunden durch viermalige und ohne Erneuerung der äusseren Flüssigkeit bei:

	Goldschlägerhäutchen		Pergamentpapier	
	luftleer	nicht luftleer	luftleer	nicht luftleer
herabgemindert auf	0,3 Proc.	0,37 Proc.	0,55 Proc.	0,77 Proc.
ohne Erneuerung	0,74 „	0,82 „	0,97 „	1,25 „

Der Einfluss der Erneuerung der äusseren Flüssigkeit hängt also auch von der Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Lösungsgemische ab und wächst mit der letzteren. Ebenso ist er — wie aus den Tabellen ersichtlich — bei luftleeren Diaphragmen beträchtlicher als bei gewöhnlichen, und im allgemeinen bei der Dialyse zweier Stoffe von verschiedener Diffusionsgeschwindigkeit grösser, als bei der Diffusion eines einzelnen Stoffes.

Auch bei der Dialyse von Lösungsgemischen wurde beobachtet, dass die Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes mit abnehmender Concentration desselben bis zu einer gewissen Verdünnung abnahm, um dann wieder zu steigen; ich habe sowohl für die Diffusion von Salzlösungen allein, als auch für die von Salzen aus Lösungsgemischen, diese

Schwankungen graphisch darzustellen versucht und dabei Curven erhalten, die grosse Aehnlichkeit aufweisen. Fig. 8—13.

Besonderes Interesse scheinen endlich noch die Versuche zu bieten, in denen Zucker mit Gerbsäure oder Gummi diosmirte, wegen der bedeutenden Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit, die übrigens infolge der diesen Stoffen einzeln zukommenden grossen osmotischen Wirksamkeit nicht überraschen konnte. Eine grosse Anzahl Versuche bestätigten ausnahmslos, dass unter den von mir beobachteten Lösungsgemischen ein Gemisch von Gummi oder Gerbsäure mit Zucker die grösste osmotische Wirksamkeit besass, ein Umstand, der auf die dialytische Trennung natürlich ungünstig wirkt. Sollte Zucker von diesen Stoffen getrennt werden, so wären, wie verschiedene Versuche zeigten, für Goldschlägerhäutchen und Pergamentpapier etwa 12 und 24 Stunden angemessene Erneuerungstermine der äusseren Flüssigkeit.

Der Umstand, dass durch den hier gebrauchten Pergamentpapierdialysator schon früher Gerbsäure diffundirt war, mag die Ursache sein, dass in diesem Falle Pergamentpapier ausnahmsweise stärkere Osmose hervorbrachte als Goldschlägerhäutchen.

Meine mannigfachen Versuche mit Quittenschleim, als langsam diffundirendem Stoffe, ergaben keine befriedigenden Resultate, indem sich in der mit grösster Sorgfalt hergestellten Lösung gleichwohl schon nach ein paar Tagen pectöses Gerinnsel zeigte, das sie dann zu weiteren Versuchen und Messungen als unbrauchbar erscheinen liess.

Ferner modificirte ich die Versuchsanordnung einige mal derart, dass bei Gummi oder Gerbsäure im Dialysator, als äussere Flüssigkeit, statt destillirten Wassers 96 proc. Alkohol verwendet wurde. In diesem trat die innere Flüssigkeit binnen 30 Stunden bei Goldschlägerhäutchen und binnen 48 Stunden bei Pergamentpapier ganz heraus, und innen bedeckte den Boden des Dialysators ein weisser, continuirlicher Niederschlag, der, um ihn zu entfernen, zuerst mit Wasser aufgelöst werden musste. Aussen befanden sich nun relativ beträchtliche Mengen von Gummi und Gerbsäure; doch sind

meine Versuche hierüber zu wenig zahlreich, und die in den einzelnen Fällen ausgetretenen Mengen zu verschieden, als dass Resultate mit Anspruch auf Zuverlässigkeit angegeben werden könnten.

Wenn ich die Hauptergebnisse meiner Arbeit nochmals kurz zusammenfasse, so ergeben sich folgende Sätze.

1. Das brauchbarste Diaphragma zur dialytischen Trennung ist Goldschlägerhäutchen. Es lässt sich mit demselben unter sonst gleichen Verhältnissen stets mindestens ein doppelt so grosser, je nach der Versuchsanordnung aber ein mehrmals grösserer Trennungseffect erzielen, als mit dem Dialysator aus Pergamentpapier, welchen Stoff es auch an Homogenität und Wasserdichte übertrifft.

2. Für Lösungsgemische, welche organische Häute angreifen würden, sind gewöhnliche Thonzellen am empfehlenswerthesten; der durch sie erzielte Trennungseffect ist jedoch 60—75 mal geringer, resp. langsamer, als der mittelst Goldschlägerhäutchens hervorgebrachte.

3. Alle Erscheinungen der Diffusion treten in gesteigertem Maasse auf, wenn die Diaphragmen zuerst evacuirt werden; jedoch ist die Volumzunahme des Lösungsgemisches im Dialysator relativ beträchtlicher, als die Zunahme der austretenden Stoffmengen, und die letztere wiederum hängt von der relativen Diffusionsgeschwindigkeit der betreffenden Stoffe ab. Je schneller ein Stoff für sich durch ein Diaphragma diffundirt, desto beträchtlicher ist die Beschleunigung, welche seine Diffusionsgeschwindigkeit durch Evacuirung dieses Diaphragmas erfährt.

4. Die Ervacuirung eines Diaphragmas muss von Zeit zu Zeit erneuert werden, am besten nach jedem Versuch.

5. Nach vorhergegangener Evacuirung findet Endosmose auch bei solchen Diaphragmen und porösen Platten statt, welche vorher eine Volumvergrösserung der inneren Flüssigkeit nicht zeigten.

6. Auch langsam diffundirende Stoffe, also die sogenannten Colloide, sind im Stande, eine bedeutende Endosmose herbeizuführen, welche bei entsprechend langer Diffusionsdauer sogar die der meisten Krystal-

loide erheblich übertrifft. Die Endosmose ist überhaupt vom Austritt des in Lösung befindlichen Stoffes, der Exosmose, unabhängig und weicht, wenn sich im Dialysator ein Lösungsgemisch befindet, nicht viel von jener ab, welche die gelösten Stoffe einzeln herbeiführen würden.

7. Lösungsgemische, welche zwei verschiedene Stoffe enthalten, können auf dem Dialysator um so leichter und vollständiger getrennt werden, je weiter die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten dieser Stoffe auseinander liegen; dieser Umstand und nicht die eventuelle Zugehörigkeit zu der Classe der sogenannten Krystalloide oder Colloide ist massgebend für die dialytische Trennung.

8. Eine dialytische Trennung wird um so rascher bewerkstelligt, je öfter das äussere Wasser erneuert wird; spätestens muss die Erneuerung dann geschehen, wenn die Flüssigkeit innen und aussen in Bezug auf den diffusibleren Stoff des Lösungsgemisches nahezu gleiche Concentration angenommen hat. Dieser Termin hängt ab von dem angewendeten Diaphragma und der relativen Diffusionsgeschwindigkeit des diffusibleren Stoffes im Gemische. Er ist bei Goldschlägerhäutchen und NaCl z. B. sechs Stunden.

9. Mit abnehmender Concentration nimmt die relative Diffusionsgeschwindigkeit der Salze sowohl aus einfacher Lösung, als aus einem Lösungsgemische ab, aber nur bis zu einer gewissen Verdünnung, von welcher aus sie wieder ziemlich rasch steigt.

Mögen diese Versuche auf einem Gebiete, das „noch ebensoviele Räthsel als Erscheinungen darbietet,“ [1]) ein kleiner Beitrag sein zu den mannigfachen Experimenten, die schon gemacht wurden und noch zu machen sind, um unsere Kenntniss der Diffusionserscheinungen zu erweitern und zu vertiefen, bis durch das Zusammenwirken vieler auch hierin endlich wissenschaftliche Klarheit und Gewissheit an die Stelle von Muthmassungen und Hypothesen tritt.

---

1) Vgl. Wiebel, l. c. p. 71.

Am Schlusse meiner Arbeit habe ich die angenehme Pflicht zu erfüllen, in erster Linie meinem hochverdienten, unvergesslichen Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, dem ich sowohl die Anregung zu dieser Arbeit, als mannigfache Unterstützung während ihrer Ausführung verdanke, sowie auch dessen Assistenten, Hrn. Dr. Adolf Blümcke, für manch fördernde Bemerkung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

IX. *Ueber den Einfluss von Temperatur und Concentration auf die Fluidität von Flüssigkeitsgemischen*[1]; *von Karl Noack.*

(Hierzu Taf. II Fig. 14—16.)

Aethylalkohol und Wasser.

Bekanntlich hat schon Poiseuille in seiner berühmten Experimentaluntersuchung über die Bewegung der Flüssigkeiten in engen Röhren[2]) eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, aus der hervorgeht, dass eine Mischung von 73,512 Gewichtstheilen Alkohol mit 76,487 Gewichtstheilen Wasser bei einer Temperatur von 10° C. eine grössere innere Reibung besitzt, als alle übrigen Gemische. Wenn der von Poiseuille benutzte Alkohol wirklich absolut war, so hätten demnach die Lösungen von Alkohol in Wasser ein Zähigkeitsmaximum bei einer Zusammensetzung von 49,01 Gewichtsprocenten Alkohol oder einer Dichtigkeit von 0,9209 bei 15° C., bezogen auf Wasser von 15°C. Poiseuille selbst gibt das specifische Gewicht dieses Gemisches zu 0,9293 bei 10° C. an und gibt der Vermuthung Ausdruck, dass dieses Zähigkeitsmaximum in Beziehung stehe mit dem von Rudberg[3]) bei 55 Volumprocenten oder 47,29 Gewichtsprocenten beobachteten Contractionsmaximum.

Zu ähnlichem Resultat kam 15 Jahre später Graham[4]),

1) Aus der „Festschrift der 38. Versammlung deutscher Philologen u. Schulmänner". Giessen 1855, auszugsweise mitgetheilt vom Verf.

2) Poiseuille, Mém. de l'Inst. de Paris; 9. p. 433. 1846.

3) Rudberg, Pogg. Ann. 13. p. 496. 1828.

4) Graham, Phil. Trans. 151. I. p. 273. 1861.

welcher ein Zähigkeitsmaximum bei einem Gehalt der Flüssigkeit von 46,00 Gewichtsprocenten und einer Temperatur von 20° C. beobachtete; er gibt das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei 15° C. zu 0,9271 an. Auch hier findet sich, wie bei Poiseuille, der Hinweis auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit nach der Formel $C_2H_5 . OH + 3H_2O$.

Immerhin zeigen aber die beiden Angaben eine nicht unbeträchtliche Differenz von drei Gewichtsprocenten, die wohl kaum ohne weiteres auf die abweichenden Untersuchungstemperaturen zurückzuführen sein dürfte, während andererseits freilich die Möglichkeit einer geringeren Verschiebung der Stelle des Zähigkeitsmaximums mit wechselnder Temperatur umsoweniger bestritten werden kann, als Sprung[1]) bei Salzlösungen eine analoge Erscheinung beobachtet hat.

Zur Beantwortung dieser noch offenen Frage glaube ich in den folgenden Blättern einen kleinen Beitrag liefern zu können, der auch in anderer Beziehung nicht uninteressantes Beobachtungsmaterial bietet, da eine Reihe neuerer Untersuchungen über Analogien zwischen galvanischem Leitungsvermögen und der Fluidität alkoholischer Salzlösungen eine genaue Kenntniss der inneren Reibung des Lösungsmittels unbedingt verlangen.

Von diesem Gesichtspunkt aus habe ich nach der Poiseuille'schen Methode in der von G. Wiedemann[2]) vorgeschlagenen Verbesserung eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt.

Da es galt, die Fluidität alkoholischer Flüssigkeiten innerhalb weiterer Temperaturgrenzen zu prüfen, so musste von vornherein von einer Anwendung der Coulomb'schen Methode abgesehen werden, wenn dieselbe auch vielleicht aus anderen Gründen den Vorzug vor der Poiseuille'schen verdient hätte, denn es gestattet jene kein gleichmässiges Erwärmen der Versuchsobjecte, und kann ferner die Verdunstung der Flüssigkeiten bei einigermassen hohen Temperaturen nicht wirksam verhindert werden. Im übrigen

1) Sprung, Pogg. Ann. **159.** p. 1. 1876.
2) G. Wiedemann, Pogg. Ann. **99.** p. 215. § 8. 1856.

erweist sich die Poiseuille'sche Methode als so bequem, dass man sie unbedingt wählen wird, wenn es sich, wie hier, um sehr zahlreiche Beobachtungen handelt.

Der Apparat, wie er nach einer Reihe von Vorversuchen endgültig zusammengestellt und während der ganzen Dauer der Untersuchung benutzt wurde, ist in Fig. 14 in schematischer Zeichnung wiedergegeben. In einem Glaskasten, der das Wasserbad enthält, befinden sich die Haupttheile, die beiden möglichst identischen Kugelröhren *A* und *B* nebst der sie verbindenden Capillaren *C*. Die grösseren Kugeln sind zwischen zwei Marken auf das Sorgfältigste calibrirt und enthalten das Flüssigkeitsvolumen, für welches die Ausflusszeit bestimmt werden soll. Die beiden kleineren Kugeln haben lediglich den Zweck, das Absetzen von festen Theilchen zu ermöglichen und so zu verhindern, dass solche in die Capillare *C* gelangen.

Die Capillaren wurden durch übergestreifte Kautschukschläuche, die gut mit Seidenfaden umwickelt wurden, in leicht ersichtlicher Weise an den Kugelröhren befestigt.

Da die Versuchsflüssigkeiten vor der Benutzung und der Bestimmung des specifischen Gewichtes unter der Luftpumpe von absorbirter Luft möglichst befreit und zudem filtrirt worden waren, so hatte es bei dieser Einrichtung kein Bedenken, dieselbe Flüssigkeitsmenge mehrmals zwischen den Kugeln hin- und hergehen zu lassen; nach vier bis sechs Versuchen wurde aber immer die Flüssigkeit nach Trennung und Austrocknen der einzelnen Theile erneuert.

Es mögen an dieser Stelle sogleich die nöthigen Angaben über das Volumen der Kugeln und die Dimensionen der Capillaren Platz finden, welche Grössen durch mehrmaliges Auswägen mit Quecksilber bestimmt wurden.

Es ergab sich für das Volumen der Kugel *A* bei 0° C. der Werth 8,0210 ccm und ebenso für die Kugel *B* 8,4729 ccm als Mittel von je fünf Messungen.

Von Capillaren waren vier Grössen in Hinsicht auf kreisrunden Querschnitt und überall gleiches Kaliber mit grosser Sorgfalt ausgewählt worden; dieselben werden im Folgenden mit den römischen Ziffern I, II, III, IV bezeich-

net werden. Für ihre Durchmesser fand ich folgende Werthe: für I $d = 0{,}033\,495$ cm, für II $d = 0{,}023\,872$ cm, für III 0,040 112 cm, für IV $d = 0{,}032\,385$ cm; diese Zahlen sind, wie die Kugelvolume, auf 0° reducirt.

Die respectiven Längen sind: für I $l = 13{,}51$ cm, für II $l = 12{,}145$ cm, für III $l = 17{,}99$ cm, für IV $l = 18{,}995$ cm.

Zur Abkühlung des im Obigen beschriebenen Apparates wurde der Glaskasten bis oben mit fein gestossenem Eis gefüllt, in dem nur zwei Canäle die Beobachtung der Marken an *A* und *B* ermöglichten; beleuchtet wurde dabei das Röhrensystem von hinten durch eine kleine Lampe, die durch das Eis hinreichend viel diffuses Licht nach innen sandte. Die Erwärmung des Wasserbades geschah durch Einleiten von Dampf vermittelst der Röhre *R* (Fig. 14). Bei einiger Uebung gelang es meist ohne allzugrosse Mühe durch Regulirung des Dampfzuflusses, die Temperatur in beliebiger Höhe nahezu constant zu erhalten. Eine kleine Aenderung der Temperatur während des Versuchs hatte um deswillen wenig zu bedeuten, da die Temperatur bei Beginn und Schluss jedes Versuches abgelesen und von beiden Angaben das Mittel genommen wurde. Zudem blieben die vorkommenden Differenzen immer unter 0,5° C.

Die Temperaturbestimmung geschah mit Hülfe eines in Zehntelgrade eingetheilten Normalthermometers *T*, dessen Angaben an der Hand einer mehrfach revidirten Correctionstabelle verbessert wurden unter Berichtigung des Fehlers, der vom herausragenden Quecksilberfaden herrührt. Die Kugel berührte immer die Capillare. Die Ablesungen geschahen mit Fernrohr.

Der constante Druck, unter dem der Ausfluss stattfinden sollte, wurde durch folgenden Apparat hervorgebracht.

Eine Vorlage *V* mit zwei diametral gegenüberstehenden Tuben, die etwas mehr als einen Liter fasst, wurde mittelst einer über zwei Rollen gehenden Kette an der Decke des Beobachtungsraumes aufgehängt und das Ende *k* der Kette über dem Experimentirtisch eingeklemmt. So konnte diese Vorrichtung beliebig gehoben, gesenkt und in jeder gewünschten Lage festgestellt werden.

Die Vorlage wurde als Mariotte'sche Flasche benutzt. Zu diesem Zweck wurde der obere Tubus durch einen sehr gut schliessenden Kautschukpfropfen verschlossen, durch den eine unten umgebogene und zu einer Glasspitze ausgezogene Glasröhre führt. Der untere Tubus war ebenso durch einen Kautschukstopfen mit durchgehender kürzerer Glasröhre verschlossen. An letzterer war ein starker Gummischlauch befestigt, der zu dem in bequemer Höhe über dem Tisch angebrachten Glashahn *H* führte, und der gerade lang genug war, um ein Heben der Vorlage bis zur Decke zu gestatten. Das Ganze war mit einer concentrirten Chlorzinklösung gefüllt, die ein specifisches Gewicht von etwa 1,6 hatte.

Von dem Glashahn *H* aus führte ein kürzerer Schlauch nach der starkwandigen Röhre *S*, die oben spitzwinklig umgebogen, unten zu einer Spitze ausgezogen ist. Diese Glasröhre führte durch den Verschluss des mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulf'schen Flasche *W* von etwa $1^1/_2$ l Capacität und war lang genug, um den Boden der Flasche zu erreichen. Der Verschluss bestand aus einem in Wachs ausgekochten Kork von 5 cm Länge, der mit demselben Stoff in den Flaschenhals eingekittet war, und in dessen Bohrung sich die eingefettete Röhre *S* mit einiger Reibung völlig luftdicht verschieben liess. Die Flasche diente als Windkessel.

Die beiden anderen Tuben waren durch festgebundene Gummistopfen verschlossen. Durch den einen führte ein kurzes Glasrohr, das durch einen Gummischlauch mit einem weitröhrigen offenen Quecksilbermanometer *M* verbunden war; durch den zweiten ein Glasrohr mit Hahn *H'*, welches durch einen zweiten Schlauch mit den Kugelröhren *A* und *B* abwechselnd in Verbindung gesetzt werden konnte.

Nach einer Reihe von Messungen musste die herabgeflossene Chlorzinklösung selbstverständlich wieder gehoben werden. Zu diesem Zweck wurden einfach die Hähne *H* und *H'* geschlossen, die Mariotte'sche Flasche *V* so weit wie möglich herabgelassen, die Flasche *W* über das Niveau von *V* gehoben und auf ein Wandbrettchen gestellt. Oeffnete man nun zuerst den Verschluss von *V*, dann den Glashahn *H*, so wurde durch den in *W* noch vorhandenen Ueber-

druck zunächst ein Theil der Flüssigkeit sehr rasch von *W* nach *V* getrieben, während das Quecksilber im Manometer beständig sank. War der Ueberdruck nahezu verschwunden, so öffnete ich den Glashahn *H'*, worauf sich die Flasche *W* nach Art eines Hebers völlig entleerte; das ganze Verfahren erforderte nur wenige Minuten.

Ich wende mich zu den Grössen, die durch den Versuch bestimmt werden müssen.

Die von Meyer[1]) verbesserte Poiseuille'sche Formel für den inneren Reibungscoëfficienten in absolutem Maass lautet:

$$\eta = \frac{\pi . \delta . p . d^4 . z . g}{2^7 . l . v}.$$

Es bedeuten hierin: p den wirkenden Quecksilberdruck, unter dem der Ausfluss stattfindet, gemessen in Centimetern, in welchem Maass auch alle anderen Längen gegeben sind; δ das specifische Gewicht des Quecksilbers; d den Röhrendurchmesser und l die Röhrenlänge; v die ausgeflossene Flüssigkeitsmenge in Cubikcentimetern und z die dazu erforderliche Zeit in Secunden; schliesslich g die Beschleunigung der Schwere für Giessen im Betrage von 981,05 cm. Es erschien mir übrigens aus praktischen Gründen zweckmässig, nicht η selbst, sondern dessen reciproken Werth, die Fluidität zu berechnen.

Es musste also nach obiger Formel bei jedem einzelnen Versuch der Druck im Manometer und wegen der Dichtigkeit δ die Temperatur an einem daneben hängenden Thermometer bestimmt werden. Sodann handelte es sich um die Ausflusszeit t, die an einem mit Auslösung und Arretirung versehenen Chronoskop gemessen wurde. Drittens musste das Thermometer des Wasserbades und wegen der Correction für den herausragenden Faden auch das daran angebrachte Hülfsthermometer abgelesen werden. Die Grössen l, d und v dagegen waren ein für allemal bestimmte, und sind ihre Werthe bereits oben angegeben.

Bei seinen Versuchen mit Salzlösungen hat Sprung der Formel für η noch das von Hagenbach[2]) aufgestellte

1) Meyer, Wied. Ann. **2**. p. 387. 1877.
2) Hagenbach, Pogg. Ann. **109**. p. 385 ff. 1860.

Correctionsglied $(Sv/2^{10}/_3\pi l).1/z$ für grössere Ausflussgeschwindigkeit hinzugefügt, worin S das specifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bedeutet. Da bei meinen Versuchen die Grenzen, zwischen welchen sich die Werthe des Reibungscoëfficienten bewegen, einander beträchtlich näher liegen, als bei jenen, und zudem durch Verwendung verschiedener Capillaren und Drucke immer ein möglichst langsamer Ausfluss angestrebt wurde, so glaube ich, von derartigen Correctionen absehen zu können, zumal dieselben wegen der wechselnden Werthe von d p l v sehr mühsam und umständlich werden würden. In der That sind diese Correctionen bei der nöthigen Vorsicht sehr unbedeutend und betragen fast durchweg unter 1 Proc., z. B. bei einem Versuch mit 500″ Ausflusszeit nur 0,2 Proc.; der höchste vorkommende Werth bei einem Versuch mit 216″ Aufflusszeit, auf den man so wie so nicht viel Gewicht legen wird, beträgt 1,2 Proc.

Es wurden im ganzen 13 Versuchsreihen ausgeführt mit Mischungen von verschiedener Concentration zwischen reinem Wasser und absolutem Alkohol. Der letztere war von Kahlbaum in Berlin bezogen; nur die neunte Versuchsreihe wurde mit Alkohol aus einer hiesigen Droguerie angestellt, der von Merck in Darmstadt stammte. Jede Versuchsreihe umfasste das ganze Intervall von 0 bis 60°, und zwar von 5 zu 5°.

Versuchsreihe	Gewichts-Proc. Alkohol	Spec. Gew. $d\frac{15}{15}$	a	b	c	Zahl d. Versuche
1	0,0	1,00000	55,218	2,0484	0,007 847	38
2	8,21	0,98644	34,902	1,5131	0,013 226	36
3	16,60	0,97537	22,052	1,2168	0,013 904	30
4	25,23	0,96451	15,481	1,9384	0,015 587	39
5	34,58	0,94953	13,662	0,7752	0,015 675	30
6	38,98	0,94117	13,828	0,7438	0,015 158	30
7	43,99	0,93113	14,150	0,7232	0,014 684	28
8	49,12	0,92020	14,978	0,7281	0,013 985	28
9	53,36	0,91078	15,823	0,7558	0,013 286	30
10	64,64	0,88492	19,583	0,7119	0,014 396	34
11	75,75	0,85850	24,554	0,8402	0,012 740	32
12	87,45	0,82921	34,008	0,9593	0,012 707	32
13	99,72	0,79474	55,504	1,0755	0,013 059	32

Bezüglich der Versuche selbst muss auf das Original verwiesen werden, an dieser Stelle mögen die Interpolationsformeln genügen, die aus jenen nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Benutzung sämmtlicher Beobachtungen aufgestellt wurden. Dieselben sind von der Form $F = a + bt + ct^2$, und ihre Coëfficienten finden sich in vorstehender Tabelle. In der letzten Columne ist die Zahl der Versuche angegeben, die jedesmal zur Berechnung der Formel gedient haben.

Mit Hülfe dieser Zahlen wurden die Werthe der Fluidität der 13 Mischungen von 5 zu 5^0 berechnet. Die Resultate sind in folgender Tabelle (p. 297) in der Weise zusammengestellt, dass jede Zeile Werthe bei derselben Temperatur und derjenigen Concentration enthält, wie sie die Ueberschrift der betreffenden Columne angibt.

Um den Verlauf der Aenderungen, welche die Fluidität mit wechselnder Temperatur und Concentration erleidet, besser verfolgen zu können, wurden mit diesen Zahlen zwei Curventafeln, Fig. 15 und 16, construirt, von denen die erste den Verlauf von F mit wachsender Temperatur für reines Wasser und fünf Mischungen (8,21, 34,58, 53,36, 87,45, 99,72 Proc.) veranschaulicht, indem die Temperaturen als Abscissen, die Fluiditäten als Ordinaten eingetragen sind, während in der zweiten die Abscissen den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten, die Ordinaten ebenfalls die Fluiditäten darstellen, sodass durch dieselbe der Verlauf mit wechselnder Zusammensetzung, und zwar für alle Temperaturen von 5 zu 5^0 erläutert wird. In Fig. 15 sind diejenigen Curven, die sich auf Mischungen mit vorwiegend Wasser beziehen, ausgezogen, die anderen punktirt.

Bei der Betrachtung von Fig. 15 springt zunächst der fast geradlinige Verlauf derjenigen Curve ins Auge, die sich auf destillirtes Wasser bezieht; doch ist die Abweichung von der geraden Linie immerhin erheblich genug, um die Anwendung einer linearen Interpolationsformel, wie sie Rosencranz[1]) vorgeschlagen hat, zu verbieten.

1) Meyer, Wied. Ann. 2. p. 387. 1877.

Berechnete Werthe der Fluidität bei veränderlicher Concentration und Temperatur

Temperatur	Gehalt an Alkohol in Gewichtsprocenten													Temperatur
	0	8,21	16,60	25,23	34,58	38,98	43,99	49,12	53,36	64,64	75,75	87,45	99,72	
0	55,22	34,90	22,05	15,48	13,66	13,83	14,15	14,98	15,82	19,58	24,55	34,01	55,50	0
5	65,66	42,80	28,48	20,56	17,93	17,93	18,13	18,97	19,93	23,50	29,08	39,12	61,21	5
10	76,49	51,35	35,61	26,42	22,98	22,78	22,85	23,66	24,71	28,14	34,24	44,87	67,57	10
15	87,71	60,57	43,43	33,06	28,82	28,40	28,30	29,06	30,15	33,50	40,04	51,26	74,58	15
20	99,32	70,45	51,95	40,48	35,44	34,77	34,49	35,13	36,25	39,58	46,47	58,28	82,24	20
25	111,33	80,99	61,16	48,68	42,84	41,90	41,41	41,92	43,02	46,38	53,55	65,93	90,55	25
30	123,73	92,20	71,07	57,66	51,02	49,79	49,06	49,41	50,45	53,90	61,26	74,22	99,52	30
35	136,53	104,06	81,67	67,42	59,99	58,43	57,45	57,59	58,55	62,13	69,60	83,15	109,15	35
40	149,72	116,58	92,98	77,96	69,75	67,83	66,57	66,48	67,31	71,09	78,58	92,71	119,42	40
45	163,29	129,77	104,97	89,28	80,28	78,00	76,43	76,06	76,74	80,77	88,21	102,91	130,35	45
50	177,26	143,62	117,67	101,37	91,61	88,92	87,02	86,34	86,83	91,17	98,46	113,74	141,93	50
55	191,63	158,13	131,06	114,25	103,71	100,59	98,34	97,33	97,58	102,28	109,36	125,21	154,16	55
60	206,40	173,30	145,14	127,90	116,60	113,03	110,40	109,01	109,00	114,12	120,89	137,31	167,05	60

Demnächst zeigt sich als wesentlicher Unterschied derjenigen Curven, die Mischungen mit vorherrschendem Alkoholgehalt entsprechen, vor den anderen die Thatsache, dass erstere anfänglich langsamer ansteigen und erst bei höherer Temperatur mehr Uebereinstimmung mit dem Verlaufe der letzteren zeigen.

Ein ganz unerwartetes Resultat gewinnt man bei der Vergleichung der Curve des reinen Wassers mit der des absoluten Alkohols; letzterer hat nämlich bei 0° eine um weniges grössere Fluidität, als destillirtes Wasser; schon bei 0,4° dagegen stimmen beide Flüssigkeiten in ihrer Fluidität überein, und bei 60° verhalten sie sich sogar wie 4:5. Die übliche Angabe der Lehrbücher, dass die Reibung des Alkohols beträchtlich grösser sei, als die des Wassers, ist demnach nur bedingt richtig. Dabei darf man nicht übersehen, dass ich immerhin noch keinen im strengen Sinne absoluten Alkohol verwendete. Durch lineare Interpolation aus den Fluiditäten 34,01 bei 87,45 Proc. und 55,50 bei 99,72 Proc. an Alkohol findet man für absoluten Alkohol bei einer Temperatur von 0° die jedenfalls richtigere Angabe $F = 56,00$.

Ausserdem zeigt aber schon diese Darstellung der Resultate zur Genüge, dass keineswegs bei allen Temperaturen das Minimum der Fluidität auf eine und dieselbe Concentration fällt, da beispielsweise bei etwa 27° die Mischungen von 34,6 und 53,4 Proc. die nämliche Fluidität haben, während bei niederen Temperaturen der ersteren, bei höheren der letzteren die geringere Fluidität zukommt.

Dieses Wandern des Minimums ist auch schon aus der tabellarischen Zusammenstellung p. 297 ersichtlich, aber ganz überzeugend tritt es aus der graphischen Darstellung, Fig. 16, zu Tage, wo die tiefsten Stellen der Curven mit einem ⊙ kenntlich gemacht sind.

Der Verlauf derselben ist freilich bei den niederen Temperaturen gerade in der Nähe dieses Punktes ein so gleichförmiger, dass schon ein kleiner Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen eine wesentliche Aenderung im Resultate herbeiführen könnte. An der Thatsache der Verschiebung selbst würde aber hierdurch nichts geändert wer-

den, da sich dieselbe zwischen 0 bis 60° über mehr als 15 Proc. erstreckt, d. h. das Minimum der Fluidität fällt bei 60° auf eine um beiläufig 15 Proc. alkoholreichere Mischung, als bei 0°. Uebrigens sind grössere Fehler bei den zu Grunde liegenden Zahlen schon deshalb ausgeschlossen, weil es keine Einzelbeobachtungen sind, sondern Mittel aus allen zu einer Versuchsreihe gehörigen Grössen.

Was nun den Zusammenhang dieses Minimums der Fluidität mit dem Maximum der Contraction betrifft, so muss zunächst constatirt werden, dass letzteres unabhängig von den Aenderungen der Temperatur bei einem Procentgehalt von 46 Gewichtsprocenten liegt. Dies geht deutlich aus den Angaben von Mendelejeff[1]) hervor, dessen Beobachtungen wenigstens das Temperaturintervall von 0 bis 30° umfassen; die Contraction selbst nimmt freilich mit wachsender Temperatur stetig ab.

Trotzdem würde man an einem engeren Zusammenhang der beiden Erscheinungen festhalten können, indem man sich auf Grund der erwähnten Thatsachen etwa folgende Vorstellung von dem ganzen Vorgang bildet. Bei einer gewissen Temperatur werde destillirtem Wasser allmählich mehr und mehr Alkohol zugesetzt; es entsteht das Hydrat $C_2H_5O.HO + 3H_2O$, das sich in dem überschüssigen Wasser löst und die Fluidität desselben mit zunehmender Menge mehr und mehr vermindert. Hat man 46 Proc. Alkohol zugesetzt, so beobachtet man die Fluidität des flüssigen Hydrates selbst, die grösser ist, als die des Wassers sowohl, wie die des Alkohols. Setzt man weiter Alkohol zu, so erhält man eine alkoholische Lösung des Hydrats, deren Fluidität mit wachsender Verdünnung, d. h. bei fortwährendem Zusatz von Alkohol, ununterbrochen steigt bis zu der des reinen Alkohols. Bei einer höheren Temperatur dagegen ist ein Theil des Hydrats im Zustande der Dissociation mit beständiger Neubildung, sodass eine Mischung von genau 46 Proc. Alkohol doch aufgefasst werden könnte als eine Lösung des Hydrats in Wasser und Alkohol zugleich und demgemäss

1) Mendelejeff, Pogg. Ann. **138.** p. 103, 230. 1869.

eine grössere Fluidität hätte, als dieselbe Mischung bei niederer Temperatur, und da die alkoholischen Lösungen des Hydrates durchweg geringere Fluidität besitzen, als die wässerigen, so müsste demnach das Minimum nach der Seite des überwiegenden Alkohols rücken.

Dieser Anschauung widerspricht nur ein Umstand, nämlich der, dass zwischen 0 und 30° das Minimum der Fluidität sogar bei Concentrationen unter 46 Proc. liegt, und damit scheint mir vorläufig wenigstens eine engere Beziehung zwischen beiden Erscheinungen ausgeschlossen. Uebrigens dürfte es wohl verfrüht sein, lediglich auf Grund dieser einen Untersuchung am Alkohol allgemeinere Betrachtungen in dieser Beziehung anstellen zu wollen, vielmehr müssen zuvor noch andere Flüssigkeiten, die analoge Erscheinungen zeigen, zur Vergleichung herangezogen werden. Ich behalte mir vor, hierüber demnächst weiteres zu berichten, sobald die betreffenden Versuche abgeschlossen sein werden.

Giessen, im Mai 1885.

X. *Ueber das Dispersionsäquivalent von Schwefel; von A. Schrauf.*

Die nachfolgenden Zeilen wurden durch die Erkennung der Thatsache hervorgerufen, dass in einzelnen organischen Verbindungen vom Typus $C_m H_n S_p$ die optischen Werthe des chemisch gebundenen Schwefels mit der Refraction und Dispersion des freien Schwefels übereinstimmen. Dadurch ward auch eine erneute Prüfung der auf Dispersion bezüglichen Formeln veranlasst.

§ 1. Mit dem Ausdruck Dispersionsäquivalent habe ich[1]) 1863 die Function PBd^{-2} bezeichnet, in welcher P das Moleculargewicht, d die Dichte und B das zweite Glied der Cauchy'schen Dispersionsformel bedeutet. Der Gesammt-

1) Schrauf, Pogg. Ann. 118. p. 468. 1863.

ausdruck hat aber nur dann eine physikalische Bedeutung, wenn man den Coëfficienten der Cauchy'schen Reihe ebenfalls eine optisch-mechanische Bedeutung beilegen kann.[1])

Es liegt nun der Gedanke nahe, mit B jenen Werth zu vergleichen, der aus der Störung des schwingenden Theilchens durch die benachbarten Molecüle resultirt. Sollte aber nach dem Gesagten der Factor B in der Dispersionsformel ein Störungsglied darstellen — dann muss man zugeben, dass solche Störungen im allgemeinen proportional der störenden Masse, also proportional dem Moleculargewicht, sind — sowie fernerhin, dass jede Aenderung in der molecularen Distanz oder in der Anordnung der störenden Theilchen den Werth von B beeinflussen muss.[2])

Wir setzen zum Zwecke der Erklärung des Einflusses benachbarter Theilchen voraus, dass von einer Substanz mehrere Modificationen mit wechselnder Moleculardichtigkeit vorhanden wären. Dann sind drei Hypothesen möglich:

a) Man kann annehmen, dass jene Theilchen, welche in der Verlängerung der Schwingungsrichtung an das schwingende Theilchen angrenzen, oder welche der linearen Schwingung selbst parallel liegen, den Werth von B bestimmen. Die Aenderungen von B würden also hervorgebracht durch Aenderungen der ersten Potenz der linearen Distanzen r der Molecüle und müssten diesen umgekehrt proportional sein. Dies wäre ausdrückbar durch:

$$\Delta B \,.\, \Delta r = Const.$$

Die moleculare Distanz ist unbekannt. Da, wie Exner

1) Ich erinnere an den Ausspruch Ketteler's (Wied. Ann. **12**. p. 365. 1881): „das constante Glied der Cauchy'schen Formel rührt nicht her von der Verschiedenheit des intramolecularen und freien Aethers, sondern es ist dasselbe wesentlich homogen mit den übrigen Gliedern und daher absorptiven Ursprungs."

2) In gewissem Sinne gleicht diese Voraussetzung den Annahmen Ångström's über die Wärme, welche er in Forsök till en theor. för varmet, Upsala 1854 entwickelt und Pogg. Ann. **117**. p. 299. 1862 in folgendem Satze resumirt hat: „Die Oscillationszeiten würden durch die Anziehung der Theilchen des Mediums und die Grösse der Oscillationsbewegung durch die Anzahl der Theilchen innerhalb der Attractionssphäre bestimmt."

nachwies[1]), das Refractionsäquivalent dem wahren specifischen Volumen gleich ist, so wäre es vielleicht möglich, aus diesen Daten einen Schluss zu ziehen auf die moleculare Distanz. Dadurch würde aber andererseits erzielt, dass B eine Function von A wird. Einen solchen Zusammenhang — selbst wenn er existirt — negirt jedoch die Cauchy'sche Formel, und deshalb muss man bei der Prüfung von B vorläufig von der Einbeziehung von A oder der Brechungsexponenten als solcher absehen.

Mit einiger Berechtigung kann man die Annahme machen, dass die Aenderungen der molecularen Distanz den Aenderungen der Körperdichte verkehrt proportional sind; also: $\Delta d \,.\, \Delta r = Const.$

Dadurch erhielte man als erste Annäherung die für eine Substanz geltende Formel[2]):

$$B d^{-1} = Const.$$

Vergleicht man hingegen mehrere Substanzen miteinander, dann muss berücksichtigt werden, dass die Störungen proportional den Massen sein sollen. Wir können daher auf Grund obiger Annahmen die erste Formel für das Dispersionsäquivalent ($\mathfrak{N}_1$):

(I) $$P B d^{-1} = \mathfrak{N}_1$$

schreiben.[3])

b) Eine zweite Annahme würde lauten: Alle in der „Ebene“ der Schwingung liegenden Molecüle wirken auf das schwingende Theilchen. Diese Art der Störung ist daher vergleichbar mit der Einwirkung eines Kreisinhaltes auf sein Centrum. Aehnlich wie oben, folge daraus[4]):

$$\Delta B \,.\, 2\, r\, \Delta r = Const.$$

---

1) Exner, Wien. Ber. **91.** p. 850. 1885; vgl. Horstmann, Ber. d. d. chem. Ges. **18.** p. 356. 1885.

2) Eine hiermit ähnliche Formel hat Gladstone (Phil. Trans. 1863. p. 323) für die Dispersion benutzt.

3) Die Suffixe an $\mathfrak{N}$, also $\mathfrak{N}_1$ $\mathfrak{N}_2$ $\mathfrak{N}_3$ entsprechen den Potenzen der Dichte in den Formeln (I), (II) u. (III).

4) Diese Gleichung habe ich in Pogg. Ann. **112.** p. 590. 1861 zum Ausgangspunkt meiner Untersuchungen gemacht. Daselbst habe ich bereits $r = d^{-1}$ vorausgesetzt und der Gleichung die Form gegeben: $\Delta B = 2 N d \,\Delta d$. Ich habe diese Gleichung dort ohne Ableitung publicirt,

Aus dieser Gleichung erhält man unter denselben Prämissen, wie oben, die bekannte[1]) Formel:

(II) $$PBd^{-2} = \mathfrak{N}_2.$$

c) Schliesslich ist noch die Annahme zu prüfen, ob nicht alle jene Molecüle, welche innerhalb eines bestimmten Kugelraumes liegen, eine Störung hervorrufen. Hier wäre die dritte Potenz der Moleculardistanz zu berücksichtigen, und infolge dessen käme man zu einer Formel für das Dispersionsäquivalent, die zu schreiben ist:

(III) $$PBd^{-3} = \mathfrak{N}_3.$$

Diese Gleichungen (I), (II), (III) können nur unter gewissen Beschränkungen Geltung haben. Eine absolute Constanz von $\mathfrak{N}_1\ \mathfrak{N}_2\ \mathfrak{N}_3$ ist a priori nicht zu erwarten. Sieht man selbst ab von der Willkür, Moleculardistanz[2]) und Volumen in allen Fällen als commensurable Grössen zu betrachten, so ist andererseits die Frage noch unentschieden, ob der Cauchy'sche Factor B den ganzen möglichen Einfluss in Zahlen wiedergibt. Da B ein Glied aus der Reihe ähnlicher Functionen darstellt, und, je nachdem man beim 2., 3., 4. Gliede abbricht, andere Werthe annimmt, so können auch die sogenannten Dispersionsäquivalente $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$, $\mathfrak{N}_3$ nur die ersten wichtigsten Glieder einer rasch convergirenden Reihe sein.

Selbst die Frage ist gestattet, ob es sich denn der Mühe lohnt, noch jetzt solche Untersuchungen auf die Cauchy'sche Formel zu basiren. Nasini[3]) schreibt auf Grund seiner Rechnungen: „Der Cauchy'sche Ausdruck liefert nicht die

---

da ich damals den mechanischen Sinn derselben als etwas Selbstverständliches, Allgemeinbekanntes voraussetzte. N ist die Constante, und im Original (p. 590) steht infolge eines Druckfehlers, der sich aus den Resultaten der Integration erweisen lässt, statt $2d\Delta d$ (dort $2DdD$) nur $2\Delta d$ (dort $2dD$).

1) Schrauf, Pogg. Ann. **119.** p. 468. 1863. In den „physikalischen Studien" ward die Quadratwurzel aus dieser Zahl benutzt.

2) Ich spreche hier die Hoffnung aus, dass es einst gelingen wird, mittelst der Dispersion die Atomdistanz zu erkennen, während das Refractionsäquivalent zur Bestimmung der wahren Raumerfüllung dienen mag.

3) Nasini, Beibl. **9.** p. 322. 1885.

besten Resultate, sondern wenn man sich auf zwei Glieder beschränkt, ist der von Lommel[1]) vorzuziehen:“

$$n^2 - 1 = \frac{a}{1 - \lambda_0{}^2 \lambda^{-2}}.$$

Andererseits wird aber auch jenen Verhältnissen Rechnung zu tragen sein, denen die bekannte Dispersionsgleichung Ketteler's[2]):

$$n^2 - 1 = \frac{A}{\lambda^2 - B} + \frac{C}{\lambda^2 - D}$$

entspringt.

Ich habe wohl mit diversen Dispersionsformeln zu rechnen versucht, bin jedoch zum Zwecke der Publication vorliegender Vergleichungen wieder zur Cauchy'schen Formel zurückgekehrt und benutze sie in der von mir[3]) angegebenen Form:

$$\mu_n = A + b\,\lambda_D^2\,\lambda_n^{-2},$$

daher auch die Dispersionsäquivalente im Nachfolgenden mittelst b berechnet werden.

Der Grund hierfür ist einerseits die Rücksicht auf einzelne Leser, welche etwa durch den Gebrauch einer ungewohnten Dispersionsformel von der Lectüre abgehalten würden, andererseits die Beachtung der zahlreichen vorhergehenden Arbeiten, welche auf der gewöhnlichen Dispersionsformel basiren, und deren Neuberechnung die darauf zu verwendende Mühe bis jetzt noch nicht lohnen würde. Trotz der Mängel, welche der Cauchy'schen zweigliedrigen Formel anhaften, trotz der Unsicherheit über die physikalische Bedeutung der Constanten A und B lässt sich diese Formel doch mit einiger Reserve zur Ermittelung optisch-chemischer Relationen verwenden. Wenn die existirenden Beziehungen einmal in erster Annäherung bekannt sind, dann mag es an der Zeit sein, genauere Formeln anzuwenden. So nehme auch ich jetzt keinen Anstand, die genauere Lorenz'sche Formel:

$$P(n^2 - 1)[n^2 + 2]^{-1} d^{-1} = \mathfrak{M}_2$$

für das Refractionsäquivalent zu benutzen. Dadurch wird

1) Lommel, Wied. Ann. 8. p. 629. 1879.
2) Ketteler, Wied. Ann. 12. p. 365. 1881.
3) Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 424. 1884.

aber mein ursprünglicher Standpunkt in der Frage nicht als irrig bezeichnet, sondern die Relation auf Grund des allgemein wissenschaftlichen Fortschrittes etwas genauer dargestellt. Denn bezeichnet man mit $\varDelta$ die Differenz des Brechungsexponenten n weniger 1,333 ($\varDelta = n - 1{,}333$), so ist:

$$3(n^2 - 1)\,d^{-1} = \mathfrak{M}_2\,(11{,}1 + 8\varDelta + 3\varDelta^2)$$

und die frühere Annahme $(n^2 - 1)\,d^{-1} = Const$ sagt aus, dass blos auf das erste und wichtigste Glied der vielleicht noch nicht erkannten gesetzmässigen Reihe Rücksicht genommen werden konnte.[1]) In ähnlicher Weise sind höchst wahrscheinlich auch die jetzt durch einfache Formeln ermittelten Dispersionsäquivalente nur die ersten Glieder einer Reihe, deren wahres Gesetz noch nicht exact angebbar ist.

§ 2. Combinirt man die neueren Beobachtungen Nasini's mit meinen älteren Angaben, so gelingt es, für eine homologe Reihe das Dispersionsäquivalent von S festzustellen und gleichzeitig die relative Präcision der drei Formeln (I), (II), (III) zu prüfen.

a) Die Brechungsexponenten vom prismatischen Schwefel habe ich 1860 für die verschiedenen Wellenlängen angege-

---

1) Den besten Beweis hierfür liefert die Thatsache, dass jene Schlüsse, welche ich vor mehr als 20 Jahren veröffentlichte, welche damals ignorirt oder angezweifelt wurden, mit jedem Fortschritt der Wissenschaft sich immer mehr als richtig erweisen, wenn man auch inzwischen längst vergessen hat, dass ich dieselben einst veröffentlichte.

1863 (Pogg. Ann. **119.** p. 561. Al. 24) sagte ich: „Die Kohlenwasserstoffe bilden eine Reihe, deren höhere Glieder aus den niederen (im optischen Sinne) abgeleitet werden durch allmähliche Aufnahme von Kohlenstoff mit proportional der Menge desselben steigenden Condensationen (d. i. höheren optischen Werthen). — Dieser Satz ist wohl identisch mit den Schlussfolgerungen sowohl von Gladstone (vgl. Beibl. **5.** p. 43. 1881): „Eigenthümlich ist es, dass bei diesen Verbindungen das Refractionsäquivalent des Kohlenstoffes mit Abnahme des Wasserstoffes wächst“ — als auch mit jenen von Nasini und Bernheimer (vgl. Beibl. **9.** p. 330. 1885): „Aus den Thatsachen scheint nur das hervorzugehen, dass die Refraction organischer Verbindungen umsomehr wächst, je reicher die Verbindung an Kohlenstoff ist, dass aber die numerischen Werthe in keiner einfachen Beziehung zu den Veränderungen stehen, die in den Structurformeln eintreten.“

ben.[1]) Meine Zahlen wurden später für gelbes Licht von Cornu verificirt, sowie auch Boltzmann deren Richtigkeit bei Bestimmung der Dielectricitätsconstante erprobte.

Meine Beobachtungen führen zu folgenden Werthen:

	α	β	γ
μ_D	2,2405	2,0383	1,9505
A	2,1659	1,9715	1,8939
b	0,0746	0,0668	0,0566
$\mathfrak{N}_2$	0,55904	0,50048	0,42400

Dichte . . . . $d_4^{16,5}$ = 2,0566
Mittelwerthe von A = 2,0106
" " $\mathfrak{M}_2$ = 7,8 Refractionsäquivalent
" " $\mathfrak{N}_1$ = 1,02195 Dispersionsäquivalent[2])
" " $\mathfrak{N}_2$ = 0,49451 "
" " $\mathfrak{N}_3$ = 0,23929 "

b) Zum Vergleiche mit diesen Werthen sind die neueren Beobachtungen Nasini's passend.[3]) Diese gehören einer homologen Reihe $C_nH_{2n+2}S$ an, daher auch jene Störungen wegfallen, die etwa durch eine geänderte Structur der CH Molecüle hervorgerufen werden.

Ich benutze folgende Werthe:

	I. $C_4H_{10}S_2$	II. $C_4H_{10}S$	III. $C_5H_{12}S$	IV. $C_4H_{10}S$	V. $C_{10}H_{22}S$
d	0,99267	0,83676	0,83475	0,83573	0,84314
μ_D	1,50633	1,44233	1,44118	1,43859	1,45238
A	1,48671	1,42746	1,42671	1,42382	1,43813
$\mathfrak{M}_2$	35,30	27,64	31,94	27,47	54,20
b	0,01962	0,01487	0,01447	0,01477	0,01425
$\mathfrak{N}_1$	2,4113	1,5994	1,8018	1,5906	2,9408
$\mathfrak{N}_2$	2,429	1,9115	2,160	1,903	3,488
$\mathfrak{N}_3$	2,4471	2,2843	2,5872	2,2774	4,1368

Diese gerechneten Dispersionsäquivalente lassen sich in folgender Weise combiniren. Die Substanzen III. Isoamylmercaptan und IV. Isobutylmercaptan geben als Differenz den Werth von (CH_2). Die Summe $(III + 5CH_2)$ muss dem Werthe V. Isoamylsulfid entsprechen.

1) Schrauf, Wien. Ber. **41.** p. 794. 1860; Cornu in Des Cloizeaux, N. Rech. 1867. p. 94; Boltzmann, Wien. Ber. **70.** II. p. 342. 1874.

2) Alle hier angeführten Dispersionsäquivalente basiren auf $b = B\lambda_D^2$.

3) Nasini, Beibl. **7.** p. 283. 1883.

	$\mathfrak{M}_2$	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	$\mathfrak{N}_3$
III.	31,94	1,8018	2,160	2,5872
− IV.	27,47	1,5906	1,903	2,2774
= $\Delta(CH_2)$	4,47	0,2112	0,257	0,3098
$5\,CH_2$	22,35	1,0560	1,285	1,5490
+ III.	31,94	1,8018	2,160	2,5871
= $C_{10}H_{22}S$	54,29	2,8578	3,445	4,1361
beobachtet	54,20	2,9408	3,488	4,1368
Rechn.-Beob.	0,09	−0,0830	−0,043	−0,0007

Diese Tabelle zeigt, dass $\mathfrak{N}_1 = Pbd^{-1}$ die grösste Differenz gegen die Beobachtung ergibt, während hingegen $\mathfrak{N}_3 = Pbd^{-3}$ mit der Beobachtung absolut übereinstimmt. Die Genauigkeit von $\mathfrak{N}_2$ ist genügend. Wenn auch diese Zusammenstellung noch unentschieden liesse, ob $\mathfrak{N}_2$ oder $\mathfrak{N}_3$ den Vorzug verdiene, so entscheidet hingegen die nachfolgende Differenzbildung wesentlich zu Gunsten von $\mathfrak{N}_2 = Pbd^{-2}$.

	$\mathfrak{M}_2$	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	$\mathfrak{N}_3$
I. $(C_4H_{10}S_2)$	35,30	2,4113	2,4290	2,4471
−IV. $(C_4H_{10}S)$	27,47	1,5906	1,903	2,2774
= Δ (S)	7,83	0,8207	0,526	0,1697
Mittelw. prism. S.	7,8	1,0219	0,4945	0,2392
Differenz	0 Proc.	20 Proc.	5 Proc.	30 Proc.

Der Vergleich führt erstens zu dem Schlusse, dass in diese Verbindungen S mit einer Atommodification eingetreten ist, die jener des freien Schwefels ähnlich.[1]) Die Δ(S) ergibt nämlich für $\mathfrak{M}_2$ und $\mathfrak{N}_2$ Werthe, die mit den beobachteten gut übereinstimmen. Andererseits zeigt aber diese Tabelle, dass $\mathfrak{N}_2$ bessere Resultate liefert als $\mathfrak{N}_1$ und $\mathfrak{N}_3$ und deshalb letzteren vorzuziehen ist, wenn es sich um die Vergleichung volumetrisch sehr differenter Körper handelt.

Mittelst dieser Serie von Beobachtungen lässt sich weiterhin die Annahme prüfen: ob wirklich das Dispersionsäquivalent einer Verbindung als Summe jener der Bestandtheile berechenbar ist. Es setzt diese Controle, da schon CH_2 und S für die Reihe bekannt ist, nur die Ermittelung von H_2 für eben diese Reihe voraus.

1) Dadurch unterscheidet sich Schwefel wesentlich von Kohlenstoff, welch' letzterer in allen organischen Reihen weit grössere Dispersion zeigt, als in seiner starren Modification: Diamant.

	$\mathfrak{M}_2$	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	$\mathfrak{N}_3$
$10\,CH_2$	44,7	2,11	2,57	3,10
$+S$	7,83	0,82	0,526	0,17
$=C_{10}H_{20}S$	52,53	2,93	3,096	3,27
beob. $C_{10}H_{22}S$	54,20	2,94	3,488	4,14
$\Delta(H_2) =$	1,67	0,01	0,392	0,87

Nachdem auf diese Weise H_2, CH_2, S im optischen Sinne bekannt geworden ist, kann man mit diesen Werthen z. B. $C_4H_{10}S$, vorausberechnen, und zwar als Summe von $4\,CH_2 + S + H_2$. Man erhält:

	$\mathfrak{M}$	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	$\mathfrak{N}_3$
$C_4H_{10}S$ gerechnet	27,38	1,675	1,946	2,28
beobachtet II	27,64	1,5994	1,9115	2,284
„ IV	27,47	1,5906	1,903	2,277

Hier zeigt sich neuerdings, dass für eine homologe Reihe bei der Ableitung durch Summation der Bestandtheile immer Bd^{-1} die ungünstigsten, hingegen Bd^{-3} die genauesten Resultate liefert. Die mittelst $\mathfrak{N}_2$ erzielten Werthe sind wesentlich genauer als die von $\mathfrak{N}_1$.

§ 3. Da nach den Resultaten des vorhergehenden Paragraphen für homologe Reihen $\mathfrak{N}_3$ ausnehmend günstige Resultate ergab, da ferner $\Delta(S)$ mit den mittleren optischen Werthen des prismatischen Schwefels übereinstimmte, sollte man die Hoffnung hegen können, auch bei anderen *S* Substitutionsproducten ähnliche Resultate zu erhalten. Leider ist diese Hoffnung trügerisch.[1]) Treten moleculare Substitutionen ein, dann sind die Aenderungen der Constitution weit intensiver durch die diversen Dispersionsconstanten als durch die Refraction angedeutet. Unter solchen Umständen zeigen sogar Glieder, deren Refraction nach dem gewöhnlichen Summengesetz berechenbar ist, eine anomale Vermehrung der Dispersion. Und dieses aussergewöhnliche Ansteigen der Dispersion wird immer bemerkbar sein, ob man nun die Cauchy'sche Dispersionsformel und eines der möglichen Dispersionsäquivalente $\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2\,\mathfrak{N}_3$ oder eine andere Formel benutzen mag.

---

1) Zu ähnlichen negativen Resultaten, aber in Bezug auf Refraction des Schwefels, gelangt Nasini, Beibl. 9. p. 325. 1885.

Combinirt man beispielsweise $\mathfrak{M}_2$, sowie $\mathfrak{N}_1\,\mathfrak{N}_2\,\mathfrak{N}_3$ der sechs Beobachtungen von E. Wiedemann[1]), so erhält man aus der Differenz zweier Glieder jedesmal die optischen Werthe für die moleculare Differenz $\Delta(S-O)$. Es ist dieselbe:

$\Delta(S-O) =$	$\mathfrak{M}_2$	$\mathfrak{N}_1$	$\mathfrak{N}_2$	$\mathfrak{N}_3$
VI — V	6,33	2,7477	2,175	1,6948
V — IV	6,67	2,0474	1,798	1,5721
III — II	6,46	1,3187	1,118	0,9362
II — I	6,25	0,8717	0,794	0,7162

Die Differenz des Refractionsäquivalentes $\mathfrak{M}_2$ ist im Mittel 6,43. Diese Zahl führt, da $\mathfrak{M}_2(O) = 1,5$ zu $\mathfrak{M}_2(S) = 7,9$, welcher Werth dem Schwefel auch thatsächlich im freien Zustande zukommt (vgl. § 2). Im Gegensatze zu dieser Uebereinstimmung sind hingegen die Differenzen für die Dispersion bei jeder Gruppe der Verbindungen verschieden. Auch zeigt sich kein bemerkenswerthes Moment zu Gunsten der Formel $\mathfrak{N}_1 = Pb\,d^{-1}$. Mit Rücksicht auf die Ergebnisse der vorhergehenden Paragraphen kann man deshalb sagen: es mangelt jeder Grund, der die Beibehaltung dieser Formel $\mathfrak{N}_1$ für weitere Rechnungen wünschenswerth macht.

§ 4. Diese letztgenannte Formel $B\,d^{-1} = Const.$ hat aber Gladstone[2]) seit längerem benutzt, um durch sie die Quantität der Dispersion zu ermitteln. Er hat bereits angegeben, dass diese Formel zu Werthen führt, die nahezu, aber nicht ganz constant bleiben, gewöhnlich mit der steigenden Temperatur abnehmen. — Diese geringe Aenderung des Resultats bei $+\Delta t^0$ würde die Formel nicht unbrauchbar machen. Zwei Gründe könnten für die weitere Verwendung der Formel geltend gemacht werden:

1. ist möglicher Weise B selbst eine Function der Temperatur, d. i. der als Wärme sich manifestirenden Molecularbewegung.[3]) Nach den in § 1 entwickelten Anschauungen

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **17.** p. 577. 1882.

2) Dale u. Gladstone, Phil. Trans. 1863. p. 323. Gladstone, Beibl. **6.** p. 21. 1882.

3) Die neuesten Beobachtungen von Dufet (Bull. Soc. Min. 1885 p. 303) besagen, dass für Refractionsbeobachtungen bei verschiedenen Temperaturen weder die Gladstone'sche Formel $(A-1)\,d^{-1}$, noch die

würde dies bedeuten, dass durch die Aenderungen der Temperatur nicht blos die Distanz, sondern auch die Affinität (störende Kraft) der Molecüle geändert wird.

2. Es existiren keine vollkommen sicheren Dispersionsbeobachtungen für grössere Temperaturintervalle und mit gleichzeitig vorgenommenen Volumbestimmungen. Daher ist keine zweifellose Entscheidung möglich. In meinen älteren Studien habe ich immer die Angaben mehrerer Autoren combiniren müssen, wodurch die Resultate als solche nur den Werth von Annäherungszahlen erhielten. Neuerdings bei Abfassung dieser Notiz habe ich wieder das vorhandene Beobachtungsmaterial revidirt und fand unter der grossen Zahl optischer Angaben die einzige Bestimmung von van der Willigen an Benzol, welche den gestellten Bedingungen entspreche. Aber gerade diese Beobachtung steht in Gegensatz zu allen übrigen bekannt gewordenen Thatsachen und zeigt bei abnehmender Temperatur einen Zuwachs der Dispersion.

Der von Gladstone angegebene Grund (vgl. oben) würde mich daher vom Gebrauche der Formel $PBd^{-1} = \mathfrak{N}_1$ nicht abschrecken. Mich bestimmt die geringe Genauigkeit der durch Summation bei homologen Serien erhaltenen Resultate, vom Gebrauche dieser Formel abzurathen.

Da Gladstone 1863 seine Dispersionsformel $[\mu_H - \mu_A]\,vol.$ später $[\mu_G - \mu_A]\,d^{-1}$ schrieb, so könnte man bei flüchtigem Lesen vermuthen, dass dadurch einer von Bd^{-1} verschiedenen Anschauungsweise Ausdruck gegeben sei. Thatsächlich stimmt jedoch ziemlich genau $\mu_G - \mu_A$ mit einem Dispersionscoëfficienten β einer Cauchy'schen Reihe überein, wenn man letztere in der Form schreibt:

$$\mu_n = \mu_A + \beta\,\lambda_G^2\,\lambda_n^{-2},$$

das heisst, wenn man eine Formel benutzt, welche der von mir aufgestellten gleichgeartet ist, und welche nichts weiteres

Lorenz'sche $\mathfrak{M}_2$ zu wahrhaft constanten Zahlen führt. Es muss deshalb die Refraction abhängig in zweiter Ordnung von der Temperatur dargestellt werden. In gleicher Weise mag nun B nicht blos eine Function der Dichte, sondern auch der Temperatur sein. Ich habe schon i. J. 1867 in meinen Studien p. 69 auf diesen möglichen Einfluss der Wärme hingewiesen.

besagt, als dass die Wellenlänge von $G (\lambda_g = 1)$ zur Einheit des Maasses gewählt sei. Vielleicht hat Gladstone diese Beziehung gar nicht ins Auge gefasst; ausgesprochen hat er sie nicht, denn ich konnte keine Notiz hierüber in seinen Schriften finden. Da es aber ganz gleichgültig ist, ob man alle zu vergleichenden Dispersionsconstanten mit ihren wahren Werthen oder multiplicirt mit λ_G, eventuell mit λ_D, in die Function einführt, so hat auch ersichtlich die Gladstone'sche Formel $(\mu_G - \mu_A) d^{-1}$ und $B d^{-1}$ gleiche Structur.

Andererseits empfiehlt es sich, da bei optischen Untersuchungen jedesmal μ_D oder μ_{Na} bestimmt wird, gerade die Wellenlänge dieses Strahles der Einheit gleichzusetzen. Es wäre daher am zweckmässigsten, wenn die von mir[1]) angegegebene Formel:

$$\mu_n = A + b \lambda_D^2 \lambda_n^{-2}$$

berücksichtigt und, wie in der vorliegenden Studie, so auch fernerhin nur $b = \mu_D - A$ den Dispersionsrechnungen zu Grunde gelegt würde.[2])

1) Schrauf, Wied. Ann. 22. p. 426. 1884.

2) Für den Gebrauch dieser Formel sprechen viele Gründe. Namentlich die Einfachheit der Rechnung für die Ermittelung von A und b, sowie andererseits die Uebersichtlichkeit und leichte Controlirbarkeit des Resultates. Man bedarf, um diese Formel verwenden zu können, nur der Liste von λ_n^{-2}. Ich gebe dieselbe im Nachfolgenden, bezogen auf $\lambda_{D''} = 1$. Für Hydrogenium H_α, H_β, H_γ und für Li, Th, benutzte ich die „Mittelwerthe" aller in Landolt-Bernstein's Tabellen p. 201 angegebenen Zahlen; für die Fraunhofer'schen Linien die Angaben von Ditscheiner mit dessen letzten Correcturen. $H_{\alpha\beta\gamma}$ sollte mit CFf vollkommen übereinstimmen; die statthabenden Differenzen sind gleicher Ordnung mit den bei Bestimmung der Wellenlängen auftretenden Fehlern.

Es ist λ^{-2} von:

B	0,734 423	E	1,248 943	Li	0,771 371
		b	1,296 359	H_α	0,806 344
C	0,805 871	F	1,467 954	Na	1,0
D'	0,997 831	f	1,841 783	Th	1,212 963
D''	1,0	G	1,867 160		
		h	2,062 265	H_β	1,469 344
		H	2,203 117	H_γ	1,843 319

Als Beispiel für die Methode der Rechnung zur Ermittelung von A mittelst dieser Zahlen von λ_n^{-2} dienen im Nachfolgenden die Beobach-

§ 5. Der Gedanke liegt nahe, durch weitere Prüfung auf verwandten Gebieten die definitive Entscheidung über die praktische Verwendbarkeit der Formeln Bd^{-2} Bd^{-3} zu suchen. Hierzu bieten sich naturgemäss die *CHO*-Reihen dar. Ich habe nun neuerdings mit Zugrundelegung der classischen Tabellen (88) von Landolt eine Neuberechnung der Werthe von $\mathfrak{N}_2$ und $\mathfrak{N}_3$ für einige vorgenommen. Obgleich einzelne Werthe gegen meine älteren Rechnungen hier verbessert erscheinen, ist doch das Resultat ebenso gestaltet, wie ich es in allen früheren Arbeiten erhalten habe. Das heisst: in den organischen Reihen tritt Kohlenstoff nicht in einer Modification, sondern mindestens in drei Modificationen auf. Es liefern aber $\mathfrak{N}_2$ und $\mathfrak{N}_3$ nahezu dieselben Werthe.

Substanz		d	b	$\mathfrak{N}^2$	$\mathfrak{N}^3$
Benzylalkohol . . .	C_7H_8O	1,0429	0,02625	2,6065	2,4993
Bittermandelöl . . .	C_7H_6O	1,0455	0,03698	3,586	3,4301
Phenol	C_6H_6O	1,0702	0,02998	2,4606	2,2991
Amylalkohol	$C_5H_{12}O$	0,8123	0,01076	1,4350	1,7666
Allyläthyläther . . .	$C_5H_{10}O$	0,7651	0,01263	1,855	2,4252
Aethyläther	$C_4H_{10}O$	0,7157	0,00925	1,336	1,8672
norm. Butylalkohol .	$C_4H_{10}O$	0,8099	0,01022	1,1530	1,4236
norm. Buthylaldehyd .	C_4H_8O	0,8170	0,01065	1,1488	1,4061
Propylalkohol . . .	C_3H_8O	0,8044	0,01001	0,9282	1,1539
Aceton	C_3H_6O	0,7920	0,01027	0,9496	1,199
Akroleïn	C_3H_4O	0,8410	0,01965	1,5558	1,850
Aethylalkohol . . .	C_2H_6O	0,8000	0,00910	0,654	0,8176
Acetaldehyd	C_2H_4O	0,7799	0,00928	0,6713	0,8608

Die Differenzen zwischen je zwei Gliedern dieser Reihe geben die Werthe der Dispersionsäquivalente entweder für H_2 oder C_1. Für beide Elemente geben aber die Formeln $\mathfrak{N}_2$ und $\mathfrak{N}_3$ gleiche Resultate in qualitativem und nahe gleiche

tungen Landolt's an normalem Propylalkohol. (Schema der Rechnung: von den beobachteten Zahlen wird so lange ein aliquoter Theil von λ_n^{-2} subtrahirt, bis die Reste gleich sind, dieser Rest ist dann A; $b = \mu_D - A$).

	μ_{H_α}	μ_{H_β}	μ_{H_γ}		
$-\frac{1}{100}\lambda^{-2} =$	1,38345	1,39008	1,39378	$A =$	1,37538
	$-$ 0806	$-$ 1469	$-$ 1843	$+\frac{1}{100}\lambda_D^{2}$	1000 $= b$
$A =$ Mittel von:	1,37539	1,37539	1,37535	μ_D	1,38538

Zahlen in quantitativem Sinne. Als Mittelwerth beider Functionen ($\mathfrak{R}_2$, $\mathfrak{R}_3$) bekommt man die folgenden Differenzen [1]. Sie sind gruppenweise geordnet:

$\Delta(H_2)$	$-0,05$	$-0,5$	$-0,9$
$\Delta(C_1)$	$+0,2$	$+0,5$	$+1,1.$

Die negative Differenz, welche in den einzelnen Gruppen $\Delta(H_2)$ bedingt, erscheint ausgeglichen durch das Auftreten eines Kohlenstoffs mit überaus grossem Dispersionsvermögen. Mit anderen Worten: die negative Differenz für H_2 ist nur eine scheinbare, hervorgerufen durch Subtraction von C-Molecülen, die in die Rechnung mit gleichen Werthen eingesetzt sind, thatsächlich jedoch verschiedene Werthe besitzen.

Fügt man zu diesen $\Delta(C)$ noch das Dispersionsäquivalent [2] des Kohlenstoffs in der Modification: Diamant, welches lautet:

$$\mathfrak{R}_2 = 0,03756, \qquad \mathfrak{R}_3 = 0,01068,$$

so erhält man vier Mittelwerthe von $\mathfrak{R}_2$ und $\mathfrak{R}_3$ für die Dispersion von Kohlenstoff, und zwar:

0,02, 0,2, 0,5, 1,0.

Man muss deshalb eine viermal verschiedene atomistische Structur des Kohlenstoffs zugestehen.

Zu günstigeren Resultaten, d. h. zu naheliegenden oder nur wenig differenten Werthen, führt die Bildung der Differenzen $\Delta(CH_2)$ für $\mathfrak{R}_2$ oder $\mathfrak{R}_3$ aus den Gliedern obiger Reihe. Man erhält für:

$$\mathfrak{R}_2(CH_2) = 0,25 - 0,27,$$
$$\mathfrak{R}_3(CH_2) = 0,28 - 0,33.$$

Die auftretenden Schwankungen in diesen Werthen lassen keine Gesetzmässigkeit erkennen. Eine solche, z. B. eine Abnahme dieser Zahlen bei zunehmendem [3] Moleculargewicht, mag vielleicht existiren, doch lässt sie sich aus dem vorliegenden Materiale nicht beweisen. Man darf nur einige Substanzen mit nahe gleichen Werthen von Dichte und Brechungsexponent vergleichen, um zu erkennen, dass die

1) Vgl. Schrauf, Wied. Ann. **22.** p. 429. 1884.

2) Schrauf, Wied. Ann. **22.** p. 427. 1884 lies $\mathfrak{R}(C) = 0,03756$ statt $\mathfrak{R}(C) = 0,03286$.

3) Vgl. Schröder, Wied. Ann. **18.** p. 174. 1883.

Dispersionsconstante nicht durch diese genannten, auch nicht durch das Moleculargewicht, sondern in erster Linie durch die Substanz als solche beeinflusst wird. Ein gutes Beispiel ist der Vergleich der Werthe von:

Aceton . .	C_3H_6O	$d = 0{,}7920$	$A = 1{,}34888$	$b = 0{,}01027$
Acroleïn . .	C_3H_4O	$= 0{,}8410$	$= 1{,}38010$	$= 0{,}01965$
Aethylvaleral	$C_7H_{14}O_2$	$= 0{,}8661$	$= 1{,}38659$	$= 0{,}01045$.

Bei nahe gleichen Brechungsexponenten und Volumgewichte beträgt der Unterschied der Dispersionsconstante nahe hundert Procent.

Aus dem vorstehenden Ziffernmateriale ergeben sich die Schlussfolgerungen:

1. Für die Berechnung des Dispersionsäquivalentes genügt in erster Annäherung PBd^{-2}, wobei die Annahme zulässig ist, dass dieser Werth $\mathfrak{N}_2$ das erste Glied einer Reihe darstellt, deren folgende Glieder überdies von Refraction, Moleculargewicht und Temperatur abhängig wären.

2. Innerhalb homologer Reihen von C H O-Verbindungen lässt sich der Werth des Dispersionsäquivalentes bei einem Mittelgliede durch die Summation der für Endglieder geltenden Zahlen ableiten. Hierbei liefert PBd^{-1} die schlechtesten Resultate, absolut genaue PBd^{-3}. Die Genauigkeit, welche man durch PBd^{-2} erzielt, ist innerhalb der für Dispersionsbestimmungen überhaupt zulässigen Grenzen.

3. Bei einer Gruppe von C H S enthaltenden Verbindungen zeigen sich optische Werthe, welche mit $\mathfrak{M}_2$ und $\mathfrak{N}_2$ des freien prismatischen Schwefels übereinstimmen. Die Vorausberechnung mit $\mathfrak{N}_1$ oder $\mathfrak{N}_3$ liefert hingegen ungünstige Resultate.

4. Die Dispersion markirt deutlicher als die Refraction den molecularen Unterschied in der Constitution der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen. Diese molecularen Differenzen sind aber nicht immer gleichwerthig mit jenen Veränderungen, welche die jetzt geltenden Structurformeln anzudeuten ermöglichen.

Wien, December 1885.

XI. *Ueber die Ausdehnungscoëfficienten des Schwefels; von A. Schrauf.*

Ich habe eine Reihe von Messungen durchgeführt, um die Ausdehnungscoëfficienten des prismatischen Schwefels zu ermitteln. Die erhaltenen Zahlen zeigen eine wichtige einfache Beziehung zu den Werthen der Krystallaxen. In den nachfolgenden Zeilen wird diese Relation, welche bis jetzt unbekannt war, besprochen.

Die classischen Untersuchungen von Fizeau erstrecken sich über zahlreiche krystallisirte Substanzen. Sie scheinen aber nur das eine allgemeine Resultat zu geben, dass die Ausdehnung wohl abhängig vom Krystallsystem, aber unabhängig von den Werthen der Krystall- und Elasticitätsaxen erfolge. Mit anderen Worten: die thermischen τ(𝔞𝔟𝔠), optischen 𝔞𝔟𝔠 und krystallographischen *abc* Schemata können verschieden sein. Arzruni, welcher 1877 die Einwirkung der Temperatur auf die Brechungsexponenten von Baryt, Cölestin, Anglesit studirte, hat ebenfalls nur constatiren können, dass bei diesen isomorphen Körpern kein allgemein gültiger Connex zwischen den erwähnten drei Schematen existirt.

Die Verschiedenheit der thermischen Orientirung bei Gliedern einer isomorphen Reihe wird aber erklärlich, wenn man die Hypothese einer axial orientirten Lagerung der chemisch differenten Atome im Molecül der Verbindung annimmt. Auf diese mögliche Erklärung der thermischen Differenzen habe ich schon 1868 in meinem Lehrbuche der Krystallphysik (p. 358) hingewiesen. Sie findet ihre Begründung in der Thatsache, dass die verschiedenen Elemente auch differente mittlere Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Die axiale Orientirung des sich am meisten expandirenden Grundstoffes muss daher auch das totale Resultat für diese Richtung beeinflussen.

Derartige Prämissen führen zu dem Schlusse, dass irgend welche Relationen der thermischen Coëfficienten zu Krystall- oder Elasticitätsaxen dann erkennbar sein werden, wenn jener Einfluss eliminirt ist, den etwa eine intramoleculare chemische Differenz der Substanz hervorbringen könnte. Diese

Bedingung ist bei den krystallisirten Grundstoffen erfüllt. Sie sollten, da der Körper nach allen Seiten chemisch ident ist, je drei gleiche Ausdehnungscoëfficienten besitzen. Sind aber letztere ungleich, dann „muss" diese Ungleichheit durch dieselbe Ursache bedingt sein, welche die Grössenunterschiede der Krystallaxen hervorgerufen hat.

Dies waren die Gründe, welche mich bewogen, die thermischen Constanten des prismatischen Grundstoffes: Schwefel zu bestimmen. Hierzu wurden dieselben Methoden angewendet, welche ich in meiner Abhandlung über die Trimorphie des Titandioxydes beschrieb. Die einzelnen Details der Untersuchung werde ich nächstens ausführlich mittheilen. Hier hebe ich nur das Resultat hervor: Die Ausdehnungscoëfficienten des zweigliedrigen Schwefels sind mit den Längen seiner Krystallaxen commensurabel.

Das Parametersystem des prismatischen Schwefels ist bei $t = 21^0$ C.

$$a:b:c = 0{,}427\,216\,0 : 0{,}524\,945\,1 : 1,$$

das optische Schema $\mathfrak{a}\mathfrak{b}\underset{+}{\mathfrak{c}}$. Die drei Ausdehnungscoëfficienten $\alpha_a\,\alpha_b\,\alpha_c$ entsprechen den Richtungen der Krystallaxen. Sie sind bei der gleichen mittleren Temperatur für 1^0 C.:

$$\alpha_a = 0{,}000\,068\,486, \quad \alpha_b = 0{,}000\,086\,039, \quad \alpha_c = 0{,}000\,021\,441.$$

Der mittlere Werth der Ausdehnungscoëfficienten beträgt:

$$\alpha_m = 0{,}000\,058\,655.$$

Diese Zahl stimmt mit dem von Fizeau beobachteten mittleren Coëfficienten überein. Für die mittlere Temperatur 40^0 gibt Fizeau:

$$\frac{\alpha' + \alpha'' + \alpha'''}{3} = 0{,}000\,064\,13 + 33{,}48\,\Delta t.$$

Für $t = 21^0$ folgt hieraus: 0,000 057 77, welcher Werth mit meinem Resultate fast gleichlautend ist.

Das thermische Schema ist $\tau\,(\mathfrak{b}\,\mathfrak{a}\,\mathfrak{c})$. Zwischen diesem und der optischen Orientirung herrscht die auch bei anderen Substanzen bereits beobachtete Uebereinstimmung, dass die Richtung der Elasticitätsaxe $\mathfrak{c}$ mit der Richtung des Ausdehnungsminimums zusammenfällt.

Die zwischen den Ausdehnungscoëfficienten und den Längen der Krystallaxen statthabende Beziehung liegt weni-

ger offen zu Tage. Sie ist durch einen multiplen Factor verschleiert. Eliminirt man denselben, dann ist das obige morphologische Axenschema umstellbar in das Verhältniss der Zahlen $a':b':c'$, welche letztere lauten:

$$a' = 0{,}000\,070\,007\,6, \quad b' = 0{,}000\,086\,022\,3,$$
$$c' = 8 \times 0{,}000\,020\,483\,6.$$

Der axiale Mittelwerth ist: 0,000 058 84.

Vergleicht man diese Zahlen $a'b'c'$ mit den Ausdehnungscoëfficienten für dieselben Richtungen $\alpha_a\,\alpha_b\,\alpha_c$, dann erkennt man die zwischen beiden bestehende Relation. Die Ausdehnungscoëfficienten $\alpha_a\,\alpha_b$ sind ident mit den Krystallaxen $a'b'$. Die Axe c' besitzt hingegen einen achtfach grösseren Werth als α_c. Würden wir die gewöhnliche Pyramide des Schwefels mit den krystallographischem Symbol [8 *P* = 881] bezeichnen, so würde die Axe c' achtmal kleiner werden, und der obige Factor 8 eliminirt sein. Wir erhielten dadurch das Resultat: „die Ausdehnungscoëfficienten sind mit den Werthen der Krystallaxen ident."

Diese Proportionalität existirt innerhalb der Grenzen der möglichen und zulässigen Beobachtungsfehler. Diese sind sehr gering, und thatsächlich ist der axiale Mittelwerth und α_m fast absolut gleich. Die Concordanz ist überdies unabhängig von dem gewählten Maasse der Temperatureinheiten. Wir erhielten wohl bei Benutzung einer Thermometerscala nach Réaumur oder Fahrenheit andere Werthe der Ausdehnungscoëfficienten. Da es sich hierbei nur um die Einführung eines Umwandlungsfactors handelt, könnten wir denselben auch an den Werthen der Krystallaxen anbringen und würden dadurch neuerdings die Identität der beiden Zahlenreihen herstellen.

Die Ausdehnung ändert successive die Parameter. Deshalb könnte vermuthet werden, die Proportionalität beider sei eine zufällige und gelte blos für eine bestimmte Temperatur. Aber die Ausdehnungscoëfficienten sind ebenfalls von der Temperatur abhängig, wie dies für Schwefel schon die Beobachtungen der Mittelwerthe durch Kopp und Fizeau lehrten. Meine Messungen ergaben merkbare Differenzen der Ausdehnungscoëfficienten bereits bei ganz geringen Unterschieden der mittleren Temperatur. Ich fand:

$$\alpha_b = 0{,}000\,074\,14\,[1 + 0{,}052\,(t^0 - 18^0)],$$
$$\alpha_c = 0{,}000\,019\,09\,[1 + 0{,}037\,(t^0 - 18^0)].$$

Die Werthe der Ausdehnungscoëfficienten ändern sich daher bei Zunahme der mittleren Temperatur nicht gleichmässig. Deshalb bleiben im wesentlichen $\alpha_a\,\alpha_b\,\alpha_c$ mit den Parametern auch bei anderen mittleren Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen commensurabel.

Die in den vorstehenden Zeilen erörterte Uebereinstimmung der Zahlen $a'\,b'\,c'\,\alpha_a\,\alpha_b\,\alpha_c$ rechtfertigt den Schluss: „dieselbe Ursache, welche dem Körper die morphologische Verschiedenheit nach den Coordinatenaxen verleiht, ist auch maassgebend für die Ausdehnung.“ Dieser Satz gilt in erster Linie für die Grundstoffe, weil nur bei diesen jeder Einfluss einer intramolecularen Orientirung chemisch differenter Atome fehlt.

Die nächste Folgerung ist: „Die krystallisirten anisotropen Grundstoffe sind nicht vergleichbar mit einem nach dem Decrescenzgesetze aufeinander geschichteten Kugelhaufen.“ Wäre nämlich ihre Form wirklich vergleichbar mit Pyramiden, aufgebaut aus „kugel“förmigen Molecülen, dann müssten die linearen Ausdehnungscoëfficienten bei jedem Grundstoffe vom Gesetze der Decrescenzen und der hierdurch erzeugten Krystallaxenlänge unabhängig und überdies nach allen Seiten des Raumes gleich sein. Die unumstössliche Wahrheit dieses Satzes ist leicht zu beweisen.

Die thatsächlich statthabenden Verhältnisse sind nur unter der Annahme verständlich, dass die Form des Molecüls nicht durch die Kugel, sondern durch ein axialungleiches Ellipsoid repräsentirt wird. Das sichtbare Krystallpartikel bildet sich durch die Aufeinanderschichtung solcher ellipsoidischer Molecüle. Wegen der elliptischen Form sind auch bei Verschiebungen nach den drei Dimensionen des Raumes nicht gleiche Massen zu bewegen; daher kann die Ausdehnung ungleiche Werthe annehmen. Die ellipsoidische Gestalt entspricht dem Wesen der Sache nach einer ungleichen Verdichtung des primären Molecüls. Letztere kann hervorgerufen sein durch engere oder fernere Lagerung — oder durch eine axialungleiche Anzahl — der Atome innerhalb des Molecüls.

Diese Vorstellung basirt im wesentlichen auf der Thatsache, dass den starren Körpern durchschnittlich grössere Dichte und kleinere Ausdehnsamkeit als den flüssigen Substanzen zukommt.

Bedingt die intramoleculare Dichtigkeit wirklich die Grösse der Ausdehnungscoëfficienten, dann müssen auch die „allotropen Modificationen eines Grundstoffes mittlere Ausdehnungscoëfficienten besitzen, die ungefähr mit der Körperdichte verkehrt proportional sind.“

Mir ist es leider bis jetzt nicht gelungen, aus meinen Messungen des „monoclinen Schwefels“ sichere thermische Constanten abzuleiten. Die Krystalle paramorphosiren sich nämlich schon nach dem Verlaufe von ein bis zwei Stunden. Hierdurch wird man immer verhindert, die nothwendigen Serien der Beobachtungen zu vollenden. Die Untersuchungen von Fizeau an den allotropen Modificationen des Kohlenstoffs zeigen aber deutlich die Abnahme der Ausdehnungscoëfficienten mit der Zunahme der Dichte. (Sie sind den vierten Potenzen der Dichte verkehrt proportional):

Diamant $\alpha = 0{,}000\,001\,18$ $d = 3{,}5$,
Graphit $\alpha = 0{,}000\,007\,86$ $d = 2{,}1$.

Die Ausdehnungscoëfficienten verwandter Grundstoffe sollten aus derselben Ursache in einem gewissen „Abhängigkeitsverhältnisse zu dem Atomgewichte“ stehen. In der Gruppe As, Sb, Bi sind beide Grössen nahezu direct proportional.

In der Gruppe S, Se, Te, in jener Gruppe, welche für den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung naturgemäss die wichtigste ist, zeigt sich thatsächlich eine Beziehung der Ausdehnung zur atomistischen Schwere, welche der oben gemachten Annahme entspricht. „Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Ausdehnung ab.“

Fizeau's Beobachtungen ergaben:

Te	$\alpha = 0{,}000\,016\,75$	Atomgew.	$= 125$,
Se	$= 0{,}000\,036\,80$		$= 79{,}5$,
Se	$= 0{,}000\,064\,13$		$= 32$.

Das überreiche Beobachtungsmaterial, welches wir Fizeau verdanken, erlaubt aber noch fernere Daten zum Vergleiche heranzuziehen. Unter seinen Angaben finden wir

auch solche, welche direct das von mir am Schwefel erkannte Gesetz bestätigen. Sie sind im Nachfolgenden angeführt.

Antimon besitzt das Axenverhältniss:

$$a : a : a : c = 1 : 1 : 1 : 1{,}3068.$$

Hierfür kann man setzen das Verhältniss $a' : a' : a' : c'$, worin:

$$a' = 0{,}000\,008\,82, \quad c' = \tfrac{3}{2} \times 0{,}000\,017\,288$$

ist. Fizeau beobachtete die thermischen Werthe:

$$\alpha_a = 0{,}000\,008\,82, \quad \alpha_c = 0{,}000\,016\,92.$$

Die Werthe α_c und c' stehen in dem einfachen multiplen Verhältnisse 3:2, welches sich in 1:1 umstellen lässt, wenn man das bisherige Grundrhomboëder des Antimons mit dem Symbol $^2/_3 R$ bezeichnet.

Wismuth hat das Parameterverhältniss:

$$a : a : a : c = 1 : 1 : 1 : 1{,}3035$$

$$= 0{,}000\,012\,08 : 0{,}000\,012\,08 : 0{,}000\,012\,08 : 0{,}000\,015\,74.$$

Nach Fizeau ist:

$$\alpha_a = 0{,}000\,012\,08, \quad \alpha_c = 0{,}000\,016\,21.$$

Wismuth zeigt also fast ebenso genau wie Schwefel, dass innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler die Ausdehnungscoëfficienten und die Krystallaxen der Grundstoffe commensurable Werthe besitzen.

Wien, 2. Januar 1886.

Nekrolog.

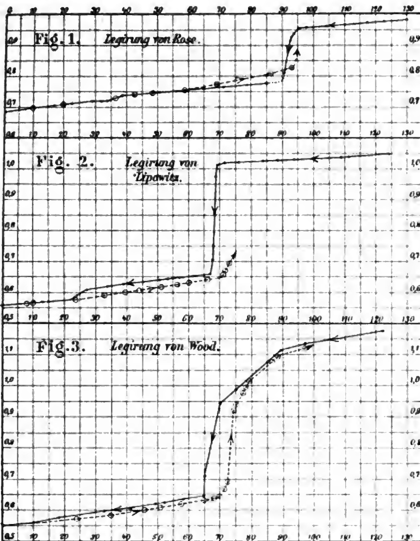
Am 22. Januar starb in München

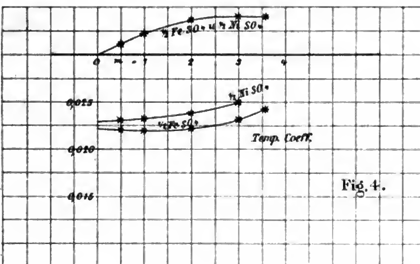
Dr. Wilhelm von Beetz.

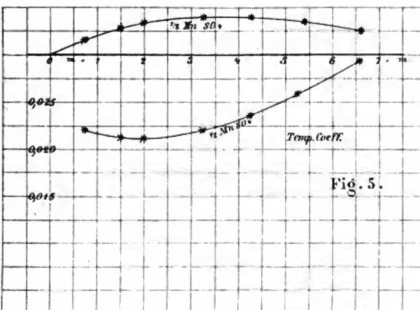
o. ö. Professor an der k. Technischen Hochschule in München.

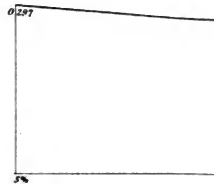
Die Früchte seiner wissenschaftlichen Forschungen von Anfang bis zum Ende seines Schaffens sind in unseren Annalen niedergelegt.

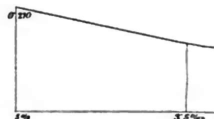
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

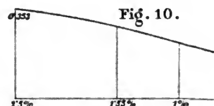

Fig. 1. Legirung von Rose.
Fig. 2. Legirung von Lipowitz.
Fig. 3. Legirung von Wood.

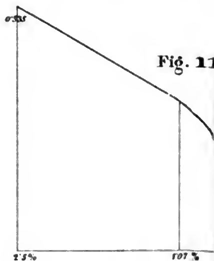

½ Fe SO₄ u. ½ Ni SO₄
½ Ni SO₄
½ Fe SO₄
Temp. Coeff.
0,025
0,020
0,015
Fig. 4.

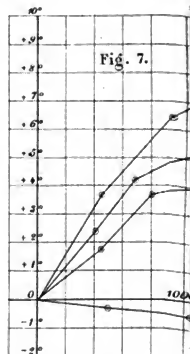

½ Mn SO₄
Temp. Coeff.
0,025
0,020
0,015
Fig. 5.


0·297
5%


0·270
5%
3·5%


0·333
Fig. 10.
2·5%
1·33%
1%


0·335
Fig. 11
2·5%
1·07 %


Fig. 7.
10°
+9°
+8°
+7°
+6°
+5°
+4°
+3°
+2°
+1°
0
-1°
-2°

C.L.Weber Fig

1886. ANNALEN № 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Untersuchungen über die Homogenität von Messing, Zink, Kupfer und Eisen;* *von Richard Hennig.*

(Inauguraldissertation.)

Einleitung. — Wenn man das specifische Gewicht fester Körper an Untersuchungsstücken verschiedener Abstammung bestimmt, so zeigen die gefundenen Werthe oft erhebliche Abweichungen voneinander. Diese Unterschiede sind theils physikalisch, theils chemisch begründet; ihrem Betrage nach gehen sie nicht selten bis zu mehreren Procenten der Gesammtdichte hinauf.[1])

Es ist nun eine interessante Frage: inwieweit solche Dichteunterschiede auch bei Untersuchungskörpern gleicher Abstammung, oder noch enger gefasst, innerhalb eines und desselben Untersuchungskörpers auftreten können. Diese Frage hat neben ihrem theoretischen Interesse auch eine wesentliche praktische Bedeutung. So ist z. B. die Berechnung des Trägheitsmomentes eines gegebenen Körpers nur möglich unter Voraussetzung seiner Homogenität oder bei Kenntniss der Dichtevertheilung in demselben. Dasselbe gilt von der Berechnung der Schwerpunktscoordinaten.

Auf Anregung des Hrn. Prof. F. Kohlrausch habe ich deshalb versucht, für einige Metalle und Legirungen die Grenzen der innerhalb eines und desselben Körpers auftretenden Dichte-

1) So entnehme ich den Lehrbüchern von Biot, Buff und Wüllner und den Tabellensammlungen von Weisbach und Landolt-Börnstein die folgenden extremen Angaben über die Dichten einiger Metalle im gegossenen Zustande; Blei 11,35—11,37; weisses Gusseisen 7,03—7,13; graues Gusseisen 7,58 — 7,73; Kupfer 8,59 — 8,92; Messing 7,60 — 8,80; Zink 6,86—7,22; Zinn 7,29—7,47.

schwankungen zu bestimmen und womöglich eine bestimmte Gesetzmässigkeit der Dichtevertheilung nachzuweisen.

1. Methode der Untersuchung. — Die zur Untersuchung herangezogenen Körper verwandte ich meist im gegossenen Zustande. Nur wenn ein Metall in diesem Zustande erhebliche Dichteschwankungen zeigte, wurde es auch in anderen Formen technischer Verarbeitung, und zwar im gewalzten und im gezogenen Zustande (Blech und Draht) der Untersuchung unterworfen. Nur Stahl, der als Rohguss schwer blasenfrei zu erhalten ist, wurde von mir blos im bearbeiteten, nämlich im gewalzten Zustande untersucht.

Da die mechanische Verkleinerung der Untersuchungskörper am bequemsten durch Abdrehen geschehen konnte, wurden diese Körper meist in Form von Cylindern oder Hohlcylindern verwendet. Bei der Untersuchung von Blechen geschah die Verkleinerung durch Abfeilen oder Abätzen.

Das Verfahren der mechanischen Verkleinerung hat vor dem der chemischen den Vorzug, dass man auf ersterem Wege ganz bestimmte Theile des Körpers entfernen und so leicht den Körper in systematischer Weise zerlegen kann, während die chemische Verkleinerung durch Abätzen immer die ganze Oberflächenschicht des Körpers gleichmässig hinwegnimmt und so Dichteschwankungen innerhalb dieser Oberflächenschicht der Beobachtung entzieht. Dagegen hat die mechanische Verkleinerung auch einige Bedenken, die im Folgenden erörtert werden sollen.

Einmal liegt die Möglichkeit vor, dass die bei der Procedur des Abfeilens oder Abdrehens, sowie bei dem Auflöthen oder Aufkitten des Untersuchungskörpers auf das Futter der Drehbank unvermeidliche Erwärmung eine dauernde Dichteänderung des Körpers verursachen könnte. Noch viel mehr ist zu befürchten, dass die directen mechanischen Einwirkungen des Abdrehens oder Abfeilens solche bleibende Dichteänderungen zur Folge haben möchten, dass also die successive bestimmten specifischen Gewichte gar nicht die ursprünglichen Dichten der betreffenden Theile im unversehrten Körper darstellen würden.

Um diesen Bedenken Rechnung zu tragen, schien es ge-

boten, den Einfluss der gedachten beiden Factoren im Sinne einer etwaigen Dichteänderung einer besondern Untersuchung zu unterwerfen.

Was zunächst den Einfluss der Erwärmung anbetrifft, so konnte ich mich leicht überzeugen, dass derselbe bei den von mir untersuchten Körpern nicht in Betracht kam. Ich brauchte nur zu diesem Zwecke von verschiedenen Untersuchungskörpern einzelne Theile, deren specifisches Gewicht ich vorher bestimmt hatte, auf eine hohe Temperatur zu bringen; zeigte sich nach dem Erkalten das specifische Gewicht des ganzen Stückes unverändert, so ist mit Sicherheit anzunehmen, dass auch die Dichtevertheilung in diesem Stücke keine wesentliche Aenderung erfahren hatte. In der That zeigten nun meine diesbezüglichen Beobachtungen, deren Ergebnisse den Tabellen des nächsten Abschnittes mit beigefügt sind, dass nur eine Erwärmung bis in die Nähe des Schmelzpunktes zuweilen eine dauernde Dichteänderung, und zwar dann eine Dichteverminderung zur Folge hatte, während durch geringere Erwärmungen, die aber die Grenzen der bei der mechanischen Bearbeitung auftretenden Temperaturerhöhungen noch weit überstiegen, die specifischen Gewichte nicht merklich geändert wurden.

Weit schwieriger war es, den unmittelbaren Einfluss der mechanischen Bearbeitung auf die gefundene Dichtevertheilung zu beurtheilen. Zunächst suchte ich, um denselben möglichst zu verringern, allen überflüssigen Kraftaufwand zu vermeiden, indem ich mit sehr scharfen Werkzeugen arbeitete und beim Abdrehen immer sehr feine Späne nahm. Weiter habe ich einige mal versucht, das specifische Gewicht der Drehspäne selbst pyknometrisch zu bestimmen; zeigte sich hierbei kein wesentlicher Unterschied gegen das specifische Gewicht des übrigen Materials, so war mit einiger Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass auch der rückbleibende Kern durch das Abdrehen keine Dichteänderung erfahren hatte. Die beiden Beobachtungen, welche ich nach dieser Richtung ausführte, ergaben, dass das specifische Gewicht der Drehspäne mit der berechneten Dichte der abgedrehten Schicht bis auf etwa 1% übereinstimmte; die Abweichung übersteigt jedenfalls nicht wesentlich die Grenzen der Beobachtungsfehler.

Einen überzeugenderen Beweis von dem geringen Einfluss der mechanischen Bearbeitung auf die Dichtevertheilung in meinen Untersuchungskörpern erhielt ich aber, indem ich von benachbarten Theilen solcher Körper, in denen eine gewisse Gleichmässigkeit der Dichtevertheilung zu erwarten war, den einen mechanisch, den andern chemisch verkleinerte. Es ergab sich hierbei immer derselbe Charakter der Dichtevertheilung und auch annähernd dieselben Beträge der Dichteschwankungen — mit Ausnahme eines einzigen Kupfercylinders (Tab. 20), bei dem die abgedrehten Theile eine geringe Dichtezunahme, die abgeätzten eine geringe Dichteabnahme von aussen nach innen zeigten, welche Dichteänderungen jedoch bei den direkt beobachteten Werthen noch nicht den Betrag von $1^0/_{00}$ erreichten. — Damit ist es wenigstens im hohen Grade wahrscheinlich gemacht, dass bei den von mir untersuchten Materialien die Dichtevertheilung in den Untersuchungskörpern durch die mechanische Bearbeitung derselben nicht wesentlich gestört worden ist.

Die Beobachtungen wurden zum grössten Theile im physikalischen Institute der Universität Würzburg ausgeführt; einige Untersuchungen über Messing und Zink im physikalischen Laboratorium des Polytechnikums Dresden, das mir zu diesem Zwecke von Hrn. Geheimrath Töpler gütigst zur Benutzung gestellt wurde.

Die Wägungen in Luft und in Wasser wurden anfangs mit einer kleineren Oertling'schen Wage von 50 g Tragfähigkeit und einer Empfindlichkeit von 1,0 Scalentheilen pro Milligramm ausgeführt; späterhin standen mir vorzügliche Schickert'sche Wagen von 1000 g Tragfähigkeit und einer Empfindlichkeit von 1,25 bis 2,0 Scalentheilen pro Milligramm zur Verfügung.

2. Beobachtungen.

Die Dichteangaben der folgenden Tabellen gelten durchweg für eine Körpertemperatur von $+15^0$ und sind bezogen auf Wasser vom Dichtemaximum.

Die eingeklammerten Zahlen bedeuten bei den direct beobachteten Werthen den aus mehreren Beobachtungen ent-

nommenen mittleren Fehler, bei den abgeleiteten Werthen den aus der Unsicherheit der ursprünglichen Bestimmungen resultirenden möglichen Fehler des Resultates in Einheiten der letzten Decimale. Wo den direct beobachteten Werthen keine Fehlerangabe und keine darauf bezügliche Bemerkung beigegeben ist, ist der Fehler auf höchstens fünf Einheiten der letzten Decimale anzunehmen.

a. Messing.

Die ersten Untersuchungsobjecte (Tab. 1—4) waren Gussstücke, wie ich sie zufällig in den Werkstätten des physikalischen Institutes und des Herrn E. Hartmann in Würzburg vorfand; die späteren Körper (Tab. 5—7) sind nach meinen Angaben und unter meiner Aufsicht durch die Herren Kunstgiesser Pirner und Franz in Dresden gegossen worden. Das Mischungsverhältniss betrug für diese letzten Körper zwei Theile Kupfer auf ein Theil Zink. Das Zink stammte aus den v. Giesche'schen Zinkwerken „Paulshütte" in Oberschlesien, das Kupfer war Mansfelder Raffinat.

Messingguss Nr. 1. Hohlcylinder; äusserer Durchmesser 31 mm, innerer Durchmeeser 17 mm, Höhe 11 mm. Derselbe wurde durch Meridianschnitte in drei Sectoren zerlegt, die mit I, II, III bezeichnet sind. Das Material war sehr zinkreich (Gelbguss).

Tabelle 1.

Das ganze Stück	Theil I	Theil II	Theil III
46,81 g 8,1893	15,21 g 8,1933	14,32 g 8,2156 (± 11)	15,15 g 8,1866 (±9)

Das mittlere specifische Gewicht der drei Theilstücke berechnet sich hieraus zu 8,1982. Die beträchtliche Abweichung von dem ursprünglichen Werthe des ganzen Stückes rührt davon her, dass der Körper eine Gussblase enthielt, die beim Zerschneiden geöffnet worden war.

Messingguss Nr. 2. Scheibe mit Zapfen. Durchmesser der Scheibe 30 mm, Höhe 5 mm; Dicke des Zapfens 8 mm, Länge 27 mm. Es wurde der Zapfen abgetrennt und die Scheibe diametral in zwei Theile zerschnitten. Das Material war sehr kupferreich (Rothguss).

Tabelle 2.

Das ganze Stück	Der Zapfen	Halbscheibe I	Halbscheibe II
45,42 g 8,6289	10,91 g 8,6850 (± 17)	16,51 g 8,6048	15,23 g 8,6103

Das mittlere specifische Gewicht der drei Theilstücke berechnet sich hieraus zu 8,6271.

Messingguss Nr. 3. Aus einem Messingcylinder von 34 mm Durchmesser wurden auf der Drehbank zwei Scheiben herausgeschnitten und deren specifischen Gewichte zunächst im ganzen bestimmt. Dann wurde aus den Scheiben mittelst des Stichels der innere Kern herausgestochen und der rückbleibende äussere Rand noch diametral in zwei Theile zerschnitten.

Tabelle 3.

	Die ganzen Scheiben	Innerer Kern	Aeusserer Rand	Theile des Randes 1	Theile des Randes 2
Scheibe I	50,81 g 8,4996	15,89 g 8,3362 (± 8)	24,37 g 8,6736 (± 7)	11,53 g 8,6731	12,53 g 8,6771 (± 10)
Scheibe II	55,51 g 8,4726	17,31 g 8,2858 (± 20)	27,57 g 8,6655 (± 8)	13,30 g 8,6831 (± 8)	13,94 g 8,6544 (± 10)

Die mittlere Dichte der beiden Randtheile berechnet sich hieraus für Scheibe I zu 8,6753, für Scheibe II zu 8,6684, welche Werthe bis auf wenige Einheiten der dritten Decimale mit der ursprünglich gefundenen übereinstimmen.

Beide Scheiben I und II waren vor der Zerlegung bis zum Schwarzanlaufen erhitzt worden; ihr specifisches Gewicht zeigte sich nach dem Erkalten durchaus unverändert.

Um zu constatiren, ob die beobachtete Inhomogenität durch starkes Ausglühen ausgeglichen oder doch vermindert werden könne, wurden von demselben Gusscylinder nochmals zwei Scheiben heruntergeschnitten, deren eine im Gasgebläse bis zur hellen Rothgluth erhitzt und dann im verglimmenden Kohlenfeuer langsam abgekühlt, die andere zum Vergleich im rohen Zustande untersucht wurde. Die Untersuchungsmethode war diesmal die, dass die Scheiben auf der Drehbank successive abgedreht und immer die specifischen Gewichte der rückbleibenden Stücke bestimmt wurden.

Tabelle 4. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben roh	Ganze Scheibe geglüht	Abgedreht auf $r = 12{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 7{,}5$ mm	Bemerkungen
Scheibe III	51,83 g 8,4751	51,58 g 8,4419	29,66 g 8,3104	10,80 g 8,2773	r bezeichnet den Radius der Scheiben. Die Fehler können, da die Beobachtungen nur einmal ausgeführt wurden, in den letzten Columnen bis in die dritte Decimale hineinreichen.
Scheibe IV	37,96 g 8,4826		21,33 g 8,3402	7,40 g 8,2975	

Tabelle 4ª. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 4{,}5$ mm	Schicht 2 $d = 5$ mm	Kern $r = 7{,}5$ mm	Bemerkungen
Scheibe III (geglüht)	21,92 g 8,579($\pm$4)	18,87 g 8,329($\pm$2)	10,80 g 8,277($\pm$1)	Die Schichten sind von aussen nach innen gezählt; d bedeutet die ungefähre Dicke der Schicht.
Scheibe IV (roh)	16,63 g 8,672($\pm$4)	13,93 g 8,363($\pm$2)	7,40 g 8,297($\pm$1)	Bei der Fehlerberechnung ist ein Fehler der ursprüngl. Bestimmungen von 1. Einh. der 3. Decimale zu Grunde gelegt.

Es hat also zwar die mittlere Dichte der Scheibe III durch das Ausglühen eine merkliche Aenderung erfahren, doch ist der Maximalbetrag der Dichteschwankungen in der geglühten Scheibe nur wenig geringer als in der ungeglühten.

Messingguss Nr. 4. Hohlscheibe (Ring), gegossen von Pirner und Franz in Dresden. Die Ebene des Ringes stand beim Giessen vertical.

Das Gussstück wurde sorgfältig abgedreht; der äussere Durchmesser betrug nach dem Abdrehen 80,0 mm, der innere Durchmesser 60,0 mm, die Höhe 5,7 mm. Das Gewicht des ganzen Ringes wurde zu 103,832 g bestimmt.

Der Ring wurde mit der Säge in drei Segmente zerschnitten und diese erst von aussen, dann von innen successive abgedreht. Das Segment II bildete den in der Gussform zu unterst gelegenen Theil des Ringes. In der Schnittfläche zwischen I und III, also im obersten Theile des Ringes, befand sich eine Gussblase, die durch das Zerschneiden geöffnet worden war Im übrigen zeigte sich das Material beim Abdrehen völlig blasenfrei.

Tabelle 5. (Beobachtet.)

	Die ganzen Segm. $r_1 = 40$; $r_2 = 30$	Aussen abgedr. $r_1 = 39$; $r_2 = 30$	Aussen abgedr. $r_1 = 38$; $r_2 = 30$	Aussen abgedr. $r_1 = 37$; $r_2 = 30$	Innen abgedr. $r_1 = 37$; $r_2 = 31$	Innen abgedr. $r_1 = 37$; $r_2 = 32$	Innen abgedr. $r_1 = 37$; $r_2 = 33$
Segment I	34,62 g 8,2025	31,05 g 8,1983	26,65 g 8,1935	23,01 g 8,1875	19,57 g 8,1836 (± 10)	17,32 g 8,1810	13,74 g 8,1787
Segment II	34,53 g 8,2617	30,95 g 8,2587	26,37 g 8,2572	22,86 g 8,2558 (± 8)	19,37 g 8,2512	16,88 g 8,2488	13,35 g 8,2485
Segment III	32,61 g 8,2238	29,34 g 8,2206	25,18 g 8,2173	21,73 g 8,2133 (± 6)	18,39 g 8,2094	15,92 g 8,2080	12,59 g 8,2074

Tabelle 5a. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1$ mm	Schicht 3 $d = 1$ mm	Schicht 4 $d = 4$ mm	Schicht 5 $d = 1$ mm	Schicht 6 $d = 1$ mm	Schicht 7 $d = 1$ mm
Segment I	3,57 g 8,239 (±9)	4,40 g 8,227 (±7)	3,64 g 8,231 (±7)	13,74 g 8,179 (±1)	3,58 g 8,190 (±4)	2,25 g 8,203 (±9)	3,44 g 8,210 (±6)
Segment II	3,58 g 8,288 (±9)	4,58 g 8,268 (±7)	3,51 g 8,266 (±7)	13,35 g 8,248 (±1)	3,53 g 8,249 (±4)	2,50 g 8,269 (±9)	3,48 g 8,281 (±6)
Segment III	3,28 g 8,254 (±9)	4,16 g 8,240 (±7)	3,45 g 8,243 (±7)	12,59 g 8,207 (±1)	3,33 g 8,210 (±4)	2,48 g 8,220 (±9)	3,34 g 8,234 (±6)
I + II + III im Mittel	10,42 g 8,261 (±9)	13,14 g 8,245 (±7)	10,61 g 8,247 (±7	39,68 g 8,211 (±1)	10,44 g 8,217 (±4)	7,22 g 8,231 (±9)	10,26 g 8,242 (±6)

Beim letzten Abdrehen der drei Segmente, also von Schicht 5, wurde ein Theil der Drehspäne gesammelt und deren Dichte mit Hülfe des Pyknometers bestimmt. Es fanden sich bei drei Bestimmungen die Werthe 8,253, 8,308 und 8,351; im Mittel also 8,30 ± 0,03.

Die mittlere Dichte des ganzen Ringes berechnet sich aus den Dichten der drei Segmente zu 8,2291.

Messingguss Nr. 5. Vollcylinder, gegossen von Pirner und Franz in Dresden in verticale, kalte Sandform. Die Höhe des Cylinders betrug 280 mm, der Durchmesser nach dem Abdrehen der Gusshaut 38 mm.

Aus dem Cylinder wurden senkrecht zur Axe sechs Scheiben herausgeschnitten, die von unten nach oben mit I bis VI bezeichnet sind. Der Abstand der einzelnen Scheiben vonein-

ander betrug ca. 50 mm. Die Scheiben I und III wurden successive abgedreht; Scheibe V in drei Sectoren zerschnitten und diese Sectoren dann gleichfalls abgedreht.

Tabelle 6. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 19$ mm	Abgedreht auf $r = 16$ mm	Abgedreht auf $r = 13$ mm	Abgedreht auf $r = 10$ mm	Abgedreht auf $r = 7$ mm	Bemerkungen.
Scheibe I	101,85 g 8,1854	68,66 o 8,1064	44,21 g 8,1012	26,25 g 8,0968	12,73 g 8,0919	Von den drei Sectoren der Scheibe V war Sector Vc nicht genau central ausgeschnitten; seine Spitze erreichte nicht das Kreiscentrum, daher seine grössere Dichte. Das mittlere spec. Gewicht der drei Sectoren berechnet sich zu 8,2048, also etwas grösser als das der ganzen Scheibe V. Es rührt dies daher, dass beim Zerschneiden mehr centrale als peripherische Theile in Wegfall gekommen sind.
Scheibe II	93,77 g 8,1694					
Scheibe III	98,53 g 8,1238	66,87 g 8,0304	42,64 g 8,0139	25,41 g 8,0105		
Scheibe IV	110,34 g 8,1751					
Scheibe V	97,01 g 8,1960					
Scheibe VI	89,19 g 8,1476					
	Die ganzen Sectoren $r = 19$ mm	Abgedreht auf $r = 18$ mm	Abgedreht auf $r = 16$ mm	Abgedreht auf $r = 13$ mm		
Sector Va	31,28 g 8,2001	26,85 g 8,1587	21,28 g 8,1213(±8)	13,16 g 8,1173		
Sector Vb	30,95 g 8,1892	26,97 g 8,1541	21,14 g 8,1216	13,57 g 8,1145		
Sector Vc	28,53 g 8,2269	26,67 g 8.2112	20,33 g 8,1529	12,40 g 8,1227		

Scheibe II wurde nach der ersten Dichtebestimmung bis zum Schwarzanlaufen erhitzt, dann in Wasser abgekühlt und abermals die Dichte bestimmt. Es fand sich nach Entfernung der Oxydschicht:

$$m = 93{,}72 \text{ g}, \; s = 8{,}1678.$$

Es hat sich also durch die starke Erhitzung nur eine sehr geringfügige, die Grenzen der Beobachtungsfehler kaum überschreitende Dichteänderung ergeben.

Tabelle 6[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 3$ mm	Schicht 2 $d = 3$ mm	Schicht 3 $d = 3$ mm	Schicht 4 $d = 3$ mm	Kern
Scheibe I	33,19 g 8,354 (± 3)	24,45 g 8,116 (± 3)	17,96 g 8,107 (± 2)	13,52 g 8,102 (± 2)	12,73 g 8,092 (± 1)
Scheibe III	31,66 g 8,328 (± 3)	24,03 g 8,060 (± 3)	17,43 g 8,019 (± 2)		25,41 g 8,010 (± 1)

	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 2$ mm	Schicht 3 $d = 3$ mm	Kern $r = 13$ mm
Sector V[a]	4,43 g 8,460 (± 7)	5,56 g 8,305 (± 5)	8,13 g 8,127 (± 2)	13,16 g 8,117 (± 1)
Sector V[b]	3,98 g 8,435 (± 8)	5,83 g 8,273 (± 5)	7,58 g 8,135 (± 3)	13,67 g 8,115 (± 1)
Sector V[c]	1,86 g 8,458 (± 15)	6,34 g 8,404 (± 4)	7,93 g 8,201 (± 2)	12,40 g 8,123 (± 1)
V[a]+V[b]+V[c] im Mittel	10,27 g 8,450 (± 9)	17,73 g 8,329 (± 5)	23,64 g 8,155 (± 2)	39,12 g 8,118 (± 1)

Messingguss Nr. 6. Vollcylinder, gegossen von Pirner und Franz in Dresden in verticale, rothglühende Form aus Schmelztiegelmasse. Die Form war in einem Glühofen aufgestellt, sodass die Abkühlung des Gusses sehr langsam vor sich ging; bis zum völligen Erkalten waren ca. zwölf Stunden erforderlich.

Die Höhe des Cylinders betrug 280 mm; der Durchmesser war nicht ganz constant, da sich die Form beim Glühen etwas geworfen hatte. Die Oberfläche des Cylinders war theilweise sehr rauh und bedurfte eines tiefergehenden Abdrehens.

Aus dem Cylinder wurden wieder sechs Scheiben in Abständen von 40—50 mm herausgeschnitten, doch zeigten sich nur die drei unteren für die Untersuchung brauchbar, da die oberen Theile des Cylinders zahlreiche Luftblasen enthielten. Auch die unteren Scheiben zeigten sich etwas porös; aus diesem Grunde sind die Zahlen der folgenden Tabelle zum Theil mit grösseren Fehlern behaftet als die meisten früheren Bestimmungen.

Tabelle 7. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 15$ mm	Abgedreht auf $r = 13$ mm	Abgedreht auf $r = 11$ mm	Abgedreht auf $r = 9$ mm	Bemerkungen
Scheibe I	49,25 g 8,1117 (± 13)				Das mittlere specifische Gewicht der drei Sectoren berechnet sich zu 8,0832, also etwas höher als das der ganzen Scheibe III. Es kann dies theils auf Rechnung des Abfalls, theils auf Rechnung der Porosität des Materials gesetzt werden.
Scheibe II	52,25 g 8,1356	37,63 g 8,0291	26,43 g 7,9650 (± 7)	18,78 g 7,9404	
Scheibe III	64,80 g 8,0719				
	Die ganzen Sectoren $r = 15{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 14$ mm	Abgedreht auf $r = 11$ mm		
Sector III[a]	21,46 g 8,0519	16,94 g 7,9683	9,89 g 7,9081 (± 11)		
Sector III[b]	20,20 g 8,1120	15,59 g 8,0152	9,25 g 7,9071 (± 11)		
Sector II[c]	20,80 g 8,0879 (± 6)	16,51 g 7,9983 (± 6)	9,77 g 7,8958		

Tabelle 7[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2$ mm	Schicht 2 $d = 2$ mm	Schicht 3 $d = 2$ mm	Kern $r = 9$ mm	Bemerkungen
Scheibe II	14,62 g 8,423 (± 7)	11,20 g 8,185 (± 6)	7,65 g 8,026 (± 7)	18,78 g 7,940 (± 1)	Bei der Fehlerberechnung ist ein Fehler der ursprünglichen Bestimmungen von einer Einheit der dritten Decimale zu Grunde gelegt.
	Schicht 1 $d = 1{,}5$ mm	Schicht 2 $d = 3$ mm	Kern $r = 11$ mm		
Sector III[a]	4,52 g 8,382 (± 9)	7,05 g 8,054 (± 4)	9,89 g 7,908 (± 1)		
Sector III[b]	4,61 g 8,457 (± 8)	6,34 g 8,178 (± 4)	9,25 g 7,907 (± 1)		
Sector III[c]	4,29 g 8,452 (± 9)	6,73 g 8,152 (± 4)	9,77 g 7,896 (± 1)		
III[a]+III[b]+III[c] im Mittel	13,43 g 8,430 (± 9)	20,13 g 8,125 (± 4)	28,90 g 7,904 (± 1)		

Messingdraht Nr. 1. Durchmesser = 21 mm. Von einem längeren Drahtstücke wurden zunächst zwei benachbarte Scheiben

herabgeschnitten und deren Dichtevertheilung durch successives Abdrehen bestimmt.

Tabelle 8. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 10,5$ mm	Abgedreht auf $r = 8,5$ mm	Abgedreht auf $r = 6$ mm
Scheibe I	25,90 g 8,4816	16,78 g 8,4655	8,56 g 8,4334
Scheibe II	27,46 g 8,4813	17,43 g 8,4634	9,11 g 8,4321 (± 12)

Tabelle 8ª. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2$ mm	Schicht 2 $d = 2,5$ mm	Kern $r = 6$ mm
Scheibe I	9,12 g 8,512 (± 3)	8,22 g 8,499 (± 2)	8,56 g 8,433 (± 1)
Scheibe II	10,03 g 8,513 (± 3)	8,32 g 8,498 (± 2)	9,11 g 8,432 (± 1)

Die beiden Scheiben waren vor dem Abdrehen stark erhitzt worden; ihr specifisches Gewicht zeigte sich dadurch nicht wesentlich verändert.

Um auch hier zu constatiren, ob vielleicht durch starkes Ausglühen eine grössere Homogenität erzielt werden könne, wurden von demselben Drahtstücke nochmals drei Scheiben heruntergeschnitten, von denen Nr. III und IV im Kohlenfeuer vorsichtig geglüht und langsam abgekühlt, Nr. V dagegen zum Vergleich im rohen Zustande untersucht wurde.

Die Scheiben IV und V sind vom entgegengesetzten Ende des Drahtstückes abgeschnitten als wie I, II und III.

Es ergab sich, wie die folgende Tabelle zeigt, durch einmaliges Ausglühen gar keine nachweisbare, und auch durch wiederholtes Ausglühen nur eine sehr geringe Verminderung des Maximalbetrags der Dichteschwankungen.

Tabelle 9. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben roh	Die ganzen Scheiben geglüht	Ganze Scheibe nochmals geglüht	Abgedreht auf $r = 9$ mm	Abgedreht auf $r = 7,5$ mm	Abgedreht auf $r = 6$ mm	Bemerkungen
Scheibe III	18,39 g 8,4811	18,36 g 8,4820		13,23 g 8,4714	9,13 g 8,4602	5,92 g 8,4455	Die Bestimmungen sind nur einmal ausgeführt; der Fehler kann deshalb in den letzten Columnen mehrere Einheiten der dritten Decimale betragen.
Scheibe IV	28,85 g 8,4892	28,82 g 8,4890	28,76 g 8,4893	20,24 g 8,4815	13,72 g 8,4699	9,76 g 8,4602	
Scheibe V	29,70 g 8,4883			21,22 g 8,4796	14,84 g 8,4693	9,18 g 8,4484	

Tabelle 9^a. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 1,5$ mm	Schicht 2 $d = 1,5$ mm	Schicht 3 $d = 1,5$ mm	Kern $r = 6$ mm	Bemerkungen
Scheibe III 1 mal geglüht	5,13 g 8,509(±7)	4,10 g 8,497(±6)	3,21 g 8,487(±5)	5,92 g 8,445(±1)	Bei der Fehlerberechnung ist ein Fehler der ursprünglichen Bestimmungen von 1 Einheit der 3. Decimale zu Grunde gelegt.
Scheibe IV 2 mal geglüht	8,52 g 8,508(±6)	6,51 g 8,506(±5)	3,96 g 8,496 (±6)	9,76 g 8,460(±1)	
Scheibe V roh	8,48 g 8,510(±6)	6,38 g 8,504(±6)	5,66 g 8,503(±5)	9,18 g 8,448(±1)	

Messingdraht Nr. 2. Durchmesser = 8,4 mm. Es wurden von dem Drahte vier verschiedene Stücke von 25 bis 65 mm Länge heruntergeschnitten und durch Bestimmung ihrer specifischen Gewichte zunächst die Dichtevertheilung des Drahtes in der Längsrichtung untersucht. Die beiden grösseren Stücke wurden dann bis auf 5,6 mm Durchmesser abgedreht und auf diese Weise die Abhängigkeit der Dichte vom Radius bestimmt.

Tabelle 10.

	Die ganzen Stücke $r = 4,2$ mm	Abgedreht auf $r = 2,8$ mm		Die ganzen Stücke $r = 4,2$ mm	Abgedreht auf $r = 2,8$ mm
Stück I	11,31 g 8,5612(±12)		Stück III	28,41 g 8,5582(±6)	13,95 g 8,5581(±8)
Stück II	9,98 g 8,5587(±9)		Stück IV	26,56 g 8,5584(±6)	13,49 g 8,5569

Dieser dünnere Draht zeigt sich also sowohl in der Längsrichtung als auch im Querschnitt im hohen Grade homogen.

Messingblech Nr. 1. 6,5 mm dick. Das Material war durch die Handlung von Richter und Sohn in Dresden aus der Fabrik von Wieland und Comp. in Ulm bezogen. Die Form des Stückes war ungefähr rechteckig.

Die Walzrichtung war auf dem vorliegenden Stücke nicht mehr mit Sicherheit zu erkennen, ging aber vermuthlich den kürzeren Kanten des Stückes parallel.

I	III	V
II	IV	VI

Die Art der Zerlegung ist aus der Figur ersichtlich. Zur Untersuchung der Dichtevertheilung in der Dickenrichtung wurde Theilstück VI successive abgefeilt, Theilstück V successive abgeätzt.

Tabelle 11. (Beobachtet.)

Das ganze Stück	Theil I	Theil II	Theil III	Theil IV	Theil V	Theil VI
158,38 g 8,4826	16,10 g 8,5263	23,33 g 8,5243	20,05 g 8,5075	20,12 g 8,5074	36,95 g 8,4485	34,50 g 8,4483 (±7)

	Das ganze Stück $d = 6{,}5$ mm	Abgeätzt auf $d = 5{,}8$ mm	Abgeätzt auf $d = 5$ mm	Abgeätzt auf $d = 4$ mm	Abgeätzt auf $d = 3$ mm	Bemerkungen
Theil V	36,95 g 8,4485	31,92 g 8,4421	23,96 g 8,4336	16,58 g 8,4192(±8)	12,81 g 8,4198	Das Abätzen ging anfangs ziemlich gleichmässig vor sich; später aber entstanden besonders an den Schnittflächen tiefe Löcher, die eine Nachhülfe mit der Feile nöthig machten. Die Bezeichnung „oben“ und „unten“ bei Thl. VI ist willkürlich.
	Das ganze Stück $d = 6{,}5$ mm	Oben abgefeilt $d = 5{,}7$ mm	Oben abgefeilt $d = 5$ mm	Unten abgefeilt $d = 4$ mm	Unten abgefeilt $d = 3$ mm	
Theil VI	34,50 g 8,4483(±7)	30,53 g 8,4431	27,71 g 8,4417	22,60 g 8,4308(±7)	17,86 g 8,4237 (±7)	

Tabelle 11[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 0{,}3$ mm	Schicht 2 $d = 0{,}4$ mm	Schicht 3 $d = 0{,}5$ mm	Schicht 4 $d = 0{,}5$ mm	Kern $d = 3$ mm	Bemerkungen
Theil V	5,03 g 8,489(±7)	7,96 g 8,468(±4)	7,38 g 8,466(±3)	3,77 g 8,417(±4)	12,81 g 8,420(±1)	Bei Theil V sind die Schichten concentrisch um den Kern, bei Theil VI parallel neben einander gelagert.
	Schicht 1 $d = 0{,}3$ mm	Schicht 2 $d = 0{,}7$ mm	Schicht 3 $d = 3$ mm	Schicht 4 $d = 1$ mm	Schicht 5 $d = 1$ mm	
Theil VI	3,97 g 8,489(±8)	2,82 g 8,457(±11)	17,86 g 8,424 (±1)	4,74 g 8,458 (±6)	5,11 g 8,490 (±5)	

Das vorliegende Blechstück zeigt sich also in der Querrichtung (der muthmasslichen Walzrichtung) im hohen Grade homogen, während es in der Längsrichtung und ebenso in der Dickenrichtung beträchtliche Dichteschwankungen aufweist.

Die Dichtevertheilung in der Dickenrichtung zeigt bei dem abgeätzten Stücke dieselbe Anordnung wie bei dem abgefeilten; auch stimmen die Maximalbeträge der Dichteschwankungen bei beiden Stücken innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler völlig überein.

Messingblech Nr. 2. 6 mm dick. Das Material war durch Hrn. Mechanikus Leuner in Dresden aus den Messingwerken zu Grünthal im sächsischen Voigtlande bezogen. Die Länge des untersuchten Stückes betrug 100 mm, die Breite 50 mm.

I	IV
II	V
III	VI

Die Walzrichtung war auf dem vorliegenden Stücke deutlich zu erkennen; sie ging parallel den längeren Kanten.

Tabelle 12. (Beobachtet.)

Theil I	Theil II	Theil III	Theil IV	Theil V	Theil VI
38,44 g 8,4405 (± 6)	40,62 g 8,4405 (± 6)	41,14 g 8,4405	39,88 8,4403	37,98 g 8,4416	37,10 g 8,4409

	Das ganze Stück $d = 6$ mm	Oben abgefeilt $d = 4,5$ mm	Unten abgefeilt $d = 3$ mm
Theil III	41,14 g 8,4405	30,40 g 8,4423	20,72 g 8,4436

Tabelle 12ª. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 1,5$ mm	Schicht 2 (Kern) $d = 3$ mm	Schicht 3 $d = 1,5$ mm
Theil III	10,74 g 8,435 (± 4)	20,72 g 8,444 (± 1)	9,68 g 8,439 (± 3)

Das vorliegende Stück zeigt sich also in der Längs- und Querrichtung völlig homogen, während es in der Dickenrichtung eine geringe Dichtezunahme von aussen nach innen aufweist.

I	II	III
IV	V	VI

Messingblech Nr. 3. 2,5 mm dick. Das Material stammte gleichfalls aus den Grünthaler Messingwerken. Die Länge des vorliegenden Stückes betrug 100 mm, die Breite 50 mm. Die Walzrichtung ging parallel den Längskanten.

Tabelle 13.

Theil I	Theil II	Theil III	Theil IV	Theil V	Theil VI
16,67 g 8,4483	16,22 g 8,4481	19,21 g 8,4486 (± 7)	17,40 g 8,4453 (± 6)	15,66 8,4447	17,69 g 8,4451

	Das ganze Stück $d = 2,5$ mm	Beiderseits abgefeilt $d = 1,5$ mm
Theil III	19,21 g 8,4486 (± 7)	12,98 g 8,4487

Das vorliegende Stück zeigt sich also in der Längsrichtung (der Walzrichtung) und in der Dickenrichtung vollkommen homogen, während es in der Querrichtung eine geringe Dichteänderung aufweist.

b. Zink.

Das direct untersuchte Zink stammte ebenso wie das zu den Gussarbeiten in Messing verwendete aus den v. Giesche'schen Zinkwerken „Paulshütte" in Oberschlesien. Den ersten der beiden Untersuchungskörper habe ich selbst gegossen; der Guss des zweiten wurde wieder durch die Herren Kunstgiesser Pirner und Franz in Dresden ausgeführt.

Zinkguss Nr. 1. Vollscheibe, gegossen in angewärmte, offene gusseiserne Form. Der Durchmesser der Scheibe betrug nach dem Abdrehen der Gusshaut 73,5 mm, die Dicke 7,2 mm.

Die ganze Scheibe wurde in vier Sectoren zerschnitten und diese Sectoren zunächst, um die Dichtevertheilung bei variirendem Radius zu bestimmen, an ihrer cylindrischen Begrenzungsfläche successive abgedreht. Die zuletzt rückbleibenden Kerne wurden dann, um auch die Dichtevertheilung in der

Dickenrichtung zu untersuchen, noch an ihren ebenen Begrenzungsflächen successive abgedreht.

Tabelle 14. (Beobachtet.)

	Die ganzen Sectoren $r = 36,7$ mm	Abgedreht auf $r = 31,7$ mm	Abgedreht auf $r = 26,7$ mm	Unten abgedreht $d = 6,6$ mm	Unten abgedreht $d = 5,4$ mm	Oben abgedreht $d = 4$ mm	Bemerkungen
Sector I	55,61 g 7,1692	41,49 g 7,1695	29,36 g 7,1708	27,20 g 7,1713(±6)	20,71 g 7,1689	13,77 g 7,1692	Die Bezeichnungen „unten" u. „oben" gelten für die Lage der Scheibe in der horizontalen Gussform.
Sector II	50,46 g 7,1695	37,98 g 7,1699	26,47 g 7,1703	24,49 g 7,1712(±15)	19,94 g 7,1692	12,96 g 7,1696	
Sector III	52,75 g 7,1697	40,77 g 7,1697	28,45 g 7,1712	26,37 g 7,1708(±10)	21,07 g 7,1688	13,87 g 7,1701	
Sector IV	51,66 g 7,1692	39,00 g 7,1690	27,20 g 7,1705	25,32 g 7,1703(±8)	20,93 g 7,1675	13,26 g 7,1684(±6)	

Tabelle 14[a]. (Berechnet.)

	Concentrische Schichten			Parallele Schichten (von unten nach oben)			
	Schicht 1	Schicht 2	Kern	Schicht *a*	Schicht *b*	Schicht *c*	Schicht *d*
Sector I	14,12 g 7,168(±4)	12,13 g 7,166(±3)	29,36 g 7,171(±1)	2,16 g 7,166(±13)	6,49 g 7,179(±4)	13,77 g 7,169(±1)	6,94 g 7,168(±3)
Sector II	12,48 g 7,168(±4)	11,51 g 7,169(±3)	26,47 g 7,170(±1)	1,98 g 7,158(±13)	4,55 g 7,180(±5)	12,96 g 7,170(±1)	6,98 g 7,169(±3)
Sector III	11,98 g 7,170(±4)	12,32 g 7,166(±3)	28,45 g 7,171(±1)	2,08 g 7,177(±13)	5,30 g 7,178(±5)	13.87 g 7,170(±1)	7,20 g 7,166(±3)
Sector IV	12,66 g 7,170(±4)	11,80 g 7,166(±3)	27,20 g 7,170(±1)	1,88 g 7,172(±14)	4,39 g 7,184(±5)	13,26 g 7,168(±1)	7,67 g 7,166(±3)

Die concentrirten Schichten sind von aussen nach innen gezählt.

Bei dem zweiten Abdrehen, also von Schicht 2, wurde ein Theil der Drehspähne gesammelt und ihre Dichte pyknometrisch bestimmt. Es fand sich $s = 7,09$; doch dürfte dieser Werth, da die Bestimmung nicht wiederholt werden konnte, höchstens auf 1 Proc. zuverlässig sein.

Zinkguss Nr. 2. Vollcylinder, gegossen in verticale Sandform. Die Höhe des Cylinders betrug ca. 280 mm, der Durchmesser nach dem Abdrehen der Gusshaut 38 mm. Im oberen Theile des Cylinders hatte sich beim Erstarren eine etwa 100 mm tiefe, nach unten conisch verlaufende Höhlung gebildet.

Aus dem Cylinder wurden vier Scheiben von ca. 40 mm gegenseitigem Abstand herausgeschnitten, die von unten nach oben mit I bis IV bezeichnet sind. Die Scheiben II und IV wurden successive abgedreht; die Scheibe III diametral in zwei Theile zerschnitten.

Tabelle 15. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 19$ mm	Abgedreht auf $r = 15$ mm	Abgedreht auf $r = 12$ mm
Scheibe I	70,68 g 7,1696		
Scheibe II	66,65 g 7,1717	42,47 g 7,1719	26,68 g 7,1718
Scheibe III	65,10 g 7,1716(±7)		
Scheibe IV	67,02 g 7,1708(±6)	42,28 g 7,1718	26,76 g 7,1718
Halbscheibe III[a]	30,95 g 7,1818		
Halbscheibe III[b]	31,77 g 7,1718(±6)		

Tabelle 15[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 4$ mm	Schicht 2 $d = 3$ mm	Kern $r = 12$ mm
Scheibe II	24,18 g 7,171(±2)	15,79 g 7,172(±2)	26,68 g 7,172(±1)
Scheibe IV	24,74 g 7,169(±2)	15,52 g 7,172(±2)	26,76 g 7,172(±1)

Da Zink in den beiden untersuchten Gussstücken sich im hohen Grade homogen erwiesen hat, wurde eine Untersuchung dieses Metalles in anderen Formen technischer Verarbeitung nicht vorgenommen.

c. Kupfer.

Die Gussarbeiten in Kupfer wurden für die Untersuchungskörper Nr. 1 bis Nr. 4 durch Herrn J. Ostler in Würzburg ausgeführt. Das Material zu diesen Gussstücken war Rohkupfer und Kupferabfall, wie ihn Herr Ostler in seiner Werkstätte eben vorräthig hatte, und dessen Bezugsquelle nicht angegeben

werden konnte. Die kleineren Gussstücke Nr. 2—4 sollten durch Umschmelzen der von dem ersteren grösseren Untersuchungskörper zurückgebliebenen Theile gewonnen werden; da ich aber die Herstellung nicht persönlich überwachen konnte, vermag ich nicht dafür zu bürgen, dass das Material beim Umschmelzen keine Verunreinigung erfahren hat.

Das Gussstück Nr. 5 ist aus electrolytischem Kupfer hergestellt, das ich von der Firma Hesse Söhne in Heddernheim bei Frankfurt bezogen hatte. Die Ausführung des Gusses bereitete erhebliche Schwierigkeiten, da auch nach wiederholtem Umschmelzen in verschiedenen Giessereien das Material sich immer wieder im hohen Grade blasig zeigte, bis es endlich Herrn W. G. Otto in Darmstadt gelang, einen vollkommen blasenfreien Guss zu liefern.

Kupferguss Nr. 1. Vollcylinder, gegossen von J. Ostler in verticale Sandform. Die Höhe des Cylinders betrug ca. 100 mm, der Durchmesser nach dem Abdrehen der Gusshaut 49 mm.

Tabelle 16. (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 24,5$ mm	Abgedreht auf $r = 22,5$ mm	Abgedreht auf $r = 20$ mm	Abgedreht auf $r = 16$ mm	Abgedreht auf $r = 10$ mm	Bemerkungen
Scheibe I	129,17 g 8,8411	111,20 g 8,8415	89,30 g 8,8410	56,74 g 8,8410	19,32 g 8,8387	Die mittlere Dichte der drei Sectoren III a, III b, III c berechnet sich zu 8,8373, gegen 8,8360 der ganzen Scheibe III. Beide Zahlen sind indess nicht ganz zuverlässig, da die Scheibe einen mehrere Millimeter tiefen Gussriss besass, der erst bei den abgedrehten Sectoren in Wegfall kommt.
Scheibe II	132,56 g 8,8397	110,18 g 8,8395	88,49 g 8,8380	56,11 g 8,8361	21,07 g 8,8288	
Scheibe III	136,08 g 8,8360					
Scheibe IV	126,50 g 8,8382					
	Die ganzen Sectoren $r = 24,5$ mm	Abgedreht auf $r = 20$ mm				
Sector III^a	41,68 g 8,8419	28,67 g 8,8395				
Sector III^b	41,91 g 8,8381	28,85 g 8,8363				
Sector III^c	44,34 g 8,8323 (± 6)	31,07 g 8,8401 (± 6)				

Tabelle 16[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2$ mm	Schicht 2 $d = 2,5$ mm	Schicht 3 $d = 4$ mm	Schicht 4 $d = 6$ mm	Kern $r = 10$ mm	Bemerkungen
Scheibe I	17,97 g 8,839 (± 7)	21,93 g 8,843 (± 5)	32,56 g 8,841 (± 3)	37,42 g 8,842 (± 1)	19,32 g 8,839 (± 1)	Die äussere Schicht des Sectors III c enthielt den Gussriss; deshalb hier die geringere Dichte.
Scheibe II	22,38 g 8,841 (± 6)	21,68 g 8,845 (± 5)	32,39 g 8,841 (± 3)	35,04 g 8,840 (± 1)	21,07 g 8,829 (± 1)	
	Schicht 1 $d = 4,5$ mm	Kern $r = 20$ mm				
Sector III[a]	13,01 g 8,847 (± 3)	28,67 g 8,839 (± 1)				
Sector III[b]	13,06 g 8,842 (± 3)	28,85 g 8,836 (± 1)				
Sector III[c]	13,27 g 8,814 (± 3)	31,07 g 8,840 (± 1)				

Die Scheiben sind senkrecht zur Axe in Abständen von je 32 mm herausgeschnitten und sind von unten nach oben mit I bis IV bezeichnet. Die Dicke der Scheiben betrug ca. 8 mm.

Kupferguss Nr. 2. Vollscheibe; Durchmesser 62 mm, Höhe 12,5 mm (die Dimensionen gemessen nach dem Abdrehen der Oberfläche). Die Scheibe wurde zunächst diametral in zwei Halbscheiben zerschnitten und diese dann successive abgedreht.

Tabelle 17. (Beobachtet.)

	Die ganzen Stücke $r = 31$ mm	Abgedreht auf $r = 25$ mm	Abgedreht auf $r = 15$ mm
Halbscheibe I	157,07 g 8,5443	98,48 g 8,5340	53,17 g 8,5095
Halbscheibe II	155,06 g 8,5261	93,89 g 8,5235	50,56 g 8,5073

Tabelle 17[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 6$ mm	Schicht 2 $d = 10$ mm	Kern $r = 15$ mm
Halbscheibe I	58,59 g 8,577 (± 2)	45,31 g 8,563 (± 2)	53,17 g 8,510 (± 1)
Halbscheibe II	61,17 g 8,530 (± 2)	43,33 g 8,543 (± 2)	50,56 g 8,507 (± 1)

Kupferguss Nr. 3. Vollcylinder; Durchmesser ca. 35 mm, Höhe 30 mm. Der Cylinder wurde senkrecht zur Axe in drei Scheiben zerschnitten, die von unten nach oben mit I, II, III bezeichnet sind. Scheibe III wurde dann successive abgedreht.

Tabelle 18[*] (Beobachtet.)

	Die ganzen Scheiben $r = 17{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 15$ mm	Abgedreht auf $r = 12$ mm
Scheibe I	66,00 g 8,5756		
Scheibe II	93,81 g 8,5506	66,56 g 8,5920	42,08 g 8,5957
Scheibe III	59,99 g 8,5474		

Tabelle 18[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2{,}5$ mm	Schicht 2 $d = 3$ mm	Kern $r = 12$ mm
Scheibe II	27,25 g 8,451 (± 3)	24,48 g 8,586 (± 2)	42,08 g 8,596 (± 1)

Kupferguss Nr. 4. Vollcylinder; Durchmesser ca. 20 mm, Höhe 90 mm. Der ganze Cylinder wurde senkrecht zur Axe in zwei Theile zerschnitten; der eine Theil wurde successive abgeätzt, der andere successive abgedreht. Welcher von beiden Theilen beim Giessen der obere, und welcher der untere gewesen war, liess sich nicht mehr mit Sicherheit erkennen.

Tabelle 19. (Beobachtet.)

	Das ganze Stück $r = 10$ mm	Abgeätzt auf $r = 9$ mm	Abgeätzt auf $r = 7,5$ mm	Abgeätzt auf $r = 5,5$ mm	Bemerkungen
Theil I	113,48 g 8,8665	92,24 g 8,8672	68,70 g 8,8643	28,32 g 8,8560	Beim Abätzen entstanden an der einen Basisfläche vereinzelte, ziemlich tiefgehende Löcher, flachere Löcher entstanden auch an der Mantelfläche.
	Das ganze Stück $r = 10$ mm	Abgedreht auf $r = 9$ mm	Abgedreht auf $r = 7,5$ mm	Abgedreht auf $r = 5$ mm	
Theil II	123,04 g 8,8716	94,40 g 8,8718	68,89 g 8,8689	29,21 g 8,8618	

Tabelle 19ª. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1,5$ mm	Schicht 3 $d = 2$ mm	Kern $r = 5,5$ mm
Theil I	21,24 g 8,864 (±5)	23,54 g 8,875 (±3)	40,38 g 8,870 (±1)	28,32 g 8,856 (±1)
	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1,5$ mm	Schicht 3 $d = 2,5$ mm	Kern $r = 5$ mm
Theil II	28,64 g 8,871 (±4)	25,51 g 8,880 (±3)	39,68 g 8, 874 (±1)	29,21 g 8,862 (±1)

Um den Einfluss starker Erwärmung zu untersuchen, wurde der Rest von Theil II zunächst bis zum Blauanlaufen erhitzt und an der Luft erkalten gelassen, dann noch einmal bis zur hellen Rothgluth erhitzt und in Wasser rasch abgekühlt. Es fand sich bei beiden Versuchen:

a) $m = 29,18$ g $s = 8,8616$ b) $m = 29,07$ g $s = 8,8614$.

Die Dichte des Körpers ist also durch das starke Erhitzen nicht merklich geändert worden.

Die auffällige Verschiedenheit, welche die Gussstücke Nr. 2 und 3 gegen die Stücke 1 und 4 sowohl in ihrer mittleren Dichte als auch im Betrage der Dichteschwankungen zeigen, veranlasste mich, einen Theil der vom Gussstück 3 gewonnenen

Drehspähne einer chemischen Analyse zu unterwerfen, da ich den Grund dieser Verschiedenheit zunächst in chemischen Verunreinigungen des Materials suchte. Indessen liessen sich ausser geringfügigen Spuren von Zinn und Eisen keine fremden Beimischungen nachweisen, sodass die gedachten Verschiedenheiten in der Hauptsache physikalisch begründet sein mussten. In der That zeigte sich dann beim Abätzen verschiedener Theile der Gussstücke 2 und 3, dass diese Körper von äusserst zahlreichen, feinen Luftblasen durchsetzt waren, welche durch die mechanische Bearbeitung des Materials an der Oberfläche zugedrückt und selbst der mikroskopischen Betrachtung unzugänglich gemacht worden waren.

Eines der abgeätzten Stücke (Scheibe II des Gussstückes 3) wurde gewogen und dann in Wasser unter den Recipienten der Luftpumpe gebracht, um die von aussen zugänglichen Löcher mit Wasser zu sättigen. Das Gewicht des Körpers stieg dadurch nur um etwa 2 mg, der Körper vermochte also nur sehr wenig Wasser in sich aufnehmen. Es folgt daraus, dass entweder die im Innern des Körpers befindlichen Poren, deren Volumen nach dem geringen specifischen Gewichte des Körpers auf mehrere Procente des Gesammtvolumens geschätzt werden muss, von aussen nicht zugänglich waren, oder, was wahrscheinlicher ist, dass der Capillardruck des Wassers in den Mündungen der Poren die Expansionskraft der eingeschlossenen Luft überwog.

Ein zum Vergleich ebenfalls abgeätztes Stück des Gusses Nr. 1 blieb hierbei vollkommen glatt und dicht.

Kupferguss Nr. 5. Vollcylinder, gegossen von Herrn W. G. Otto in Darmstadt in verticale Sandform. Das Material zu diesem Gusse war, wie schon bemerkt, electrolytisch niedergeschlagenes Kupfer von Hesse Söhne in Heddernheim, dessen specifisches Gewicht an einem Probestücke zu 8,9113 bestimmt wurde. Der Durchmesser des Cylinders betrug nach dem Abdrehen der Gusshaut 30 mm, die Höhe ca. 270 mm.

Etwa in der Mitte des Cylinders befand sich ein querlaufender Gussriss; der ganze Theil des Cylinders oberhalb dieses Risses zeigte sich im Innern birnenförmig ausgehöhlt,

im übrigen erwies sich das Material jedoch völlig blasenfrei. Wie Herr Otto mir auf Befragen mittheilte, ist diese Erscheinung der Aushöhlung der oberen Partien beim Erhalten dichten Kupfergusses eine ganz allgemeine, sodass sie geradezu ein Kriterium für die Güte des Gusses bildet.

Der untere, massive Theil des Cylinders wurde senkrecht zur Axe in vier Stücke zerschnitten, die von unten anfangend mit I bis IV bezeichnet sind. Stück III wurde dann noch längs der Axe in zwei Theile, IIIa und IIIb zerschnitten. Aus dem oberen, hohlen Theile des Cylinders wurden zwei Scheiben, V und VI herausgestochen, von denen die erste etwa in der Mitte, die zweite am oberen Ende des hohlen Theils gelegen war; die Höhlung wurde bei beiden glatt ausgedreht. Die Stücke I und II wurden successive abgedreht, die Stücke IIIa und IIIb an der Schnittfläche mit Siegellack zusammengekittet und in verdünnter Salpetersäure successive abgeätzt.

Tabelle 20. (Beobachtet.)

	Die ganzen Stücke $r = 15$ mm	Abgedreht auf $r = 12{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 10$ mm	Abgedreht auf $r = 7{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 5$ mm	Bemerkungen.
Theil I	199,09 g 8,8683	135,50 g 8,8762	85,83 g 8,8801	47,86 g 8,8806	21,96 g 8,8793	Die ersten beiden Werthe für Theil I sind etwas zu niedrig, da die Oberflächenschichten dieses Theiles noch Beimengungen von Formsand enthielten.
Theil II	138,44 g 8,8759	96,61 g 8,8764	60,24 g 8,8776	33,12 g 8,8830		
	Die ganzen Stücke $r = 15$ mm	Abgeätzt auf $r = 14$ mm	Abgeätzt auf $r = 13$ mm	Abgeätzt auf $r = 11{,}5$ mm	Abgeätzt auf $r = 9{,}5$ mm	
Theil IIIa	85,95 g 8,8678	70,53 g 8,8641	56,22 g 8,8631	41,03 g 8,8652	22,75 g 8,8641	
Theil IIIb	85,35 g 8,8662	69,96 g 4,8618	55,95 g 8,8604	41,26 g 8,8584	23,02 g 8,8580	
Theil IV	84,52 g 8,8572					
Theil V	47,31 g 8,8780					
Theil VI	24,94 g 8,8856					

Tabelle 20[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2,5$ mm	Schicht 2 $d = 2,5$ mm	Schicht 3 $d = 3,5$ mm	Schicht 4 $d = 2,5$ mm	Kern	Bemerkungen
Theil I	63,59 g 8,852(±3)	49,67 g 8,869(±3)	37,97 g 8,879(±2)	25,90 g 8,882(±1)	21,96 g 8,879(±1)	Die geringere Dichte der Schichten 1 und 2 des Theiles I rührt von den Beimengungen von Formsand her.
Theil II	41,83 g 8,875(±3)	36,37 g 8,874(±3)	27,12 g 8,871(±2)		33,12 g 8,883(±1)	
	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1$ mm	Schicht 3 $d = 1,5$ mm	Schicht 4 d = 2 mm	Kern $r = 9,5$ mm	
Theil III[a]	15,42 g 8,885(±5)	14,31 g 8,868(±5)	15,19 g 8,857(±4)	18,28 g 8,867(±2)	22,75 g 8,864(±1)	
Theil III[b]	15,39 g 8,886(±5)	14,01 g 8,868(±5)	14,69 g 8,866(±4)	18,24 g 8,859(±2)	23,02 g 8,858(±1)	
III[a] + III[b] im Mittel	30,81 g 8,885(±5)	28,32 g 8,868(±5)	29,88 g 8,861(±4)	36,52 g 8,863(±2)	45,77 g 8,861(±1)	

Kupferdraht. 20 mm dick. Das Material war durch Herrn E. Hartmann in Würzburg von der Firma Basse und Selve in Altona bezogen.

Das ganze Drahtstück wurde senkrecht zur Axe in vier Theile von ca. 20 mm Länge zerschnitten; zwei dieser Theilstücke wurden successive abgedreht, ein drittes zum Vergleich successive abgeätzt.

Tabelle 21. (Beobachtet.)

	Das ganze Stück $r = 10$ mm	Abgeätzt auf $r = 8,5$ mm	Abgeätzt auf $r = 7$ mm	Abgeätzt auf $r = 6$ mm
Theil I	61,20 g 8,8852	43,54 g 8,8885	25,70 g 8,8889	17,19 g 8,8882 (±8)
	Die ganzen Stücke $r = 10$ mm	Abgedreht auf $r = 9$ mm	Abgedreht auf $r = 7,5$ mm	Abgedreht auf $r = 5,5$ mm
Theil II	62,18 g 8,8845	50,15 g 8,8873	32,31 g 8,8879 (±7)	16,63 g 8,8893 (±6)
Theil III	61,34 g 8,8850	46,62 g 8,8881	32,73 g 8,8880 (±7)	17,47 g 8,8879
Theil IV	55,52 g 8,8854			

Tabelle 21[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 1{,}5$ mm	Schicht 2 $d = 1{,}5$ mm	Schicht 3 $d = 1$ mm	Kern $r = 6$ mm
Theil I	17,66 g 8,877 (± 3)	17,84 g 8,888 (± 2)	8,51 g 8,890 (± 3)	17,19 g 8,888 (± 1)
	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1{,}5$ mm	Schicht 3 $d = 2$ mm	Kern $r = 5{,}5$ mm
Theil II	12,03 g 8,873 (± 5)	17,84 g 8,886 (± 3)	15,69 g 8,887 (± 2)	16,63 g 8,889 (± 1)
Theil III	14,72 g 8,875 (± 4)	13,89 g 8,888 (± 3)	15,26 g 8,888 (± 2)	17,47 g 8,888 (± 1)

Kupferblech. 9 mm dick. Das Material war gleichfalls von der Firma Basse und Selve in Altona bezogen. Die Länge des rechteckigen Untersuchungsstückes betrug 110 mm, die Breite 44 mm. Die Walzrichtung war auf dem vorliegenden Stücke nicht zu erkennen.

I	III	V
II	IV	VI

Theil V wurde successive abgeätzt, Theil VI an den Walzflächen successive abgefeilt.

Tabelle 22. (Beobachtet.)

Theil I	Theil II	Theil III	Theil IV	Theil V	Theil IV
34,05 g 8,9023	33,35 g 8,9017	33,25 g 8,9041 (± 9)	30,52 g 8,9035 (± 10)	70,13 g 8,9040	66,70 g 8,9023
	Das ganze Stück $d = 9$ mm	Abgeätzt auf $d = 7{,}7$ mm	Abgeätzt auf $d = 5{,}7$ mm	Abgeätzt auf $d = 4{,}4$ mm	
Theil V	70,13 g 8,9040	53,43 g 8,9060	33,73 g 8,9070	22,91 g 8,9069	
	Das ganze Stück $d = 9$ mm	Oben abgefeilt $d = 8$ mm	Oben abgefeilt $d = 7$ mm	Unten abgefeilt $d = 6$ mm	Unten abgefeilt $d = 5$ mm
Theil VI	66,70 g 8,9023	59,55 g 8,9021	49,60 g 8,9009	43,40 g 8,9020	37,17 g 8,9029

Tabelle 22ª. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 0,7$ mm	Schicht 2 $d = 1$ mm	Schicht 3 $d = 0,6$ mm	Kern $d = 4,4$ mm		Bemerkungen
Theil V	16,70 g 8,898 (± 4)	19,70 g 8,904 (± 3)	10,82 g 8,907 (± 3)	22,91 g 8,907 (± 1)		Bei Theil V sind die Schichten concentrisch um den Kern, bei Theil VI parallel über einander gelagert.
	Schicht 1 $d = 1$ mm	Schicht 2 $d = 1$ mm	Schicht 3 $d = 5$ mm	Schicht 4 $d = 1$ mm	Schicht 5 $d = 1$ mm	
Theil VI	7,12 g 8,904 (± 9)	9,95 g 8,908 (± 6)	31,17 g 8,903 (± 1)	6,23 g 8,897 (± 10)	6,20 g 8,893 (± 11)	

d. Eisen und Stahl.

Die Untersuchungskörper in Gusseisen wurden hergestellt in der Eisengiesserei von J. Reinhardt in Würzburg-Grombühl. Das Material war gewöhnliches, graues Roheisen, eine der kohlenstoffreichsten Eisensorten. Die Qualität des Gusses war im allgemeinen eine sehr gute; nur an der Oberfläche zeigten die Gussstücke stellenweise tiefergehende Löcher, die dann immer sorgfältig ausgebohrt wurden, während im Innern das Material sich mit wenigen, geringfügigen Ausnahmen blasenfrei erwies.

Gusseisen Nr. 1. Flacher Cylinder, Durchmesser 72 mm, Höhe 27,5 mm. Das Gussstück wurde aus dem Vorrathe der Fabrik bezogen, die Lage desselben beim Giessen ist mir deshalb nicht bekannt.

Der ganze Cylinder wurde zunächst diametral in zwei Theile zerlegt, indem eine Reihe Löcher dicht neben einander gebohrt und das Gussstück dann mit dem Meissel zersprengt wurde; die Sprengflächen wurden glatt gefeilt. Hierbei ging ein Streifen des Materials von ca. 10 mm Breite verloren.

Das eine Theilstück zeigte in der Schnittfläche eine grössere Gussblase, die durch glattes Ausbohren unschädlich gemacht wurde. Im übrigen zeigten sich beide Stücke beim späteren Abdrehen blasenfrei.

Tabelle 23. (Beobachtet.)

	Die ganzen Stücke $r = 36$, $h = 27,5$	Abgedreht auf $r = 30$	Abgedreht auf $r = 24$	Oben abgedreht $h = 22,5$	Unten abgedreht $h = 17,5$
Theil I	315,13 g 7,0854	203,67 g 7,0843	116,53 g 7,0786	100,54 g 7,0818	76,75 g 7,0777
Theil II	325,01 g 7,0833	221,40 g 7,0766	134,40 g 7,0672	115,65 g 7,0711	87,53 g 7,0616

Tabelle 23ª. (Berechnet.)

	Concentrische Schichten			Parallele Schichten		
	Schicht 1	Schicht 2	Kern	Schicht *a*	Schicht *b* (Kern)	Schicht *c*
Theil I	111,46 g 7,087 (± 3)	87,14 g 7,090 (± 2)	116,53 g 7,079 (± 1)	15,99 g 7,058 (± 7)	76,75 g 7,078 (± 1)	23,79 g 7,095 (± 4)
Theil II	113,61 g 7,098 (± 3)	87,00 g 7,091 (± 2)	134,40 g 7,067 (± 1)	18,75 g 7,042 (± 7)	87,53 g 7,062 (± 1)	28,12 g 7,102 (± 4)

Um den Einfluss starker Erwärmung im Sinne einer etwaigen Dichteänderung zu untersuchen, wurde der Rest von Theil I im Gasgebläse bis zum Schwarzanlaufen erhitzt und an der Luft erkalten lassen; der Rest von Theil II ebenfalls bis zum Schwarzanlaufen erhitzt und in Wasser abgelöscht. Es fand sich:

Theil I: $m = 76,73$g $s = 7,0772$ Theil II: $m = 87,52$g $s = 7,0607$.

Gusseisen Nr. 2. Hohlcylinder, gegossen in verticale Sandform. Der äussere Durchmesser betrug nach dem Abdrehen der Gusshaut 58,5 mm, der innere Durchmesser 40,5 mm, die Höhe 38 mm. An der Oberfläche zeigten sich nach dem Abdrehen der Gusshaut einige Löcher, die möglichst glatt ausgebohrt und ausgefeilt wurden.

Der ganze Hohlcylinder wurde zunächst senkrecht zur Axe in zwei einzelne Ringe zerschnitten, die von unten nach oben mit I nnd II bezeichnet sind; die Höhe jedes derselben betrug etwa 18 mm. Der Ring II wurde noch diametral in zwei Hälften IIa und IIb zerschnitten und dann successive abgedreht, während Ring I zum Vergleiche successive abgeätzt wurde. Beim Abdrehen des Ringes II zeigten sich auch im

Innern des Materials mehrere kleine Gussblasen, deren Einfluss auf das specifische Gewicht aber höchstens auf ein bis zwei Einheiten der dritten Decimale zu veranschlagen ist; Ring I erwies sich beim Abätzen als blasenfrei.

Tabelle 24. (Beobachtet.)

	Der ganze Ring $r_1 = 29,2$; $r_2 = 20,2$	Abgeätzt auf $r_1 = 28,3$; $r_2 = 21,1$	Abgeätzt auf $r_1 = 27,6$; $r_2 = 21,8$	Abgeätzt auf $r_1 = 27,0$; $r_2 = 22,4$
Ring I	185,04 g 7,1331	134,72 g 7,1273	98,07 g 7,1302	71,26 g 7,1323
	Die ganzen Stücke $r_1 = 29,2$; $r_2 = 20,2$	Innen abgedreht $r_1 = 29,2$; $r_2 = 22,2$	Aussen abgedreht $r_1 = 27,2$; $r_2 = 22,2$	
Halbring II[a]	89,56 g 7,1111	70,37 g 7,1219	46,11 g 7,1153	
Halbring II[b]	91,89 g 7,1213	72,38 g 7,1299	47,33 g 7,1257	

Tabelle 24[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 0,9$ mm	Schicht 2 $d = 0,7$ mm	Schicht 3 $d = 0,6$ mm	Kern $d = 4,6$ mm	Bemerkungen
Ring I	50,32 g 7,149(±3)	36,65 g 7,120(±3)	26,81 g 7,125(±3)	71,26 g 7,132(±1)	Bei der Fehlerberechnung ist für Ring I ein Fehler von 5 Einheiten der 4., für Ring II ein solcher von 1 Einheit der 3. Decimale in den ursprünglichen Bestimmungen zu Grunde gelegt. Die Schichten des Ringes II sind vom äusseren Rande ab gezählt.
	Schicht 1 $d = 2$ mm	Schicht 2 (Kern) $d = 5$ mm	Schicht 3 $d = 2$ mm		
Halbring II[a]	24,26 g 7,135(±5)	46,11 g 7,115(±1)	19,19 g 7,072(±8)		
Halbring II[b]	25,05 g 7,138(±5)	47,33 g 7,126(±1)	19,51 g 7,089(±8)		

Gusseisen Nr. 3. Vollcylinder, gegossen in horizontale Sandform. Die Länge des Cylinders betrug ca. 100 mm, der Durchmesser nach dem Abdrehen der Gusshaut 30 mm.

Der ganze Cylinder wurde senkrecht zur Axe in vier Theile zerlegt, die in ihrer Aufeinanderfolge mit I bis IV bezeichnet sind. Theil I wurde ausserdem noch längs der Axe in zwei Stücke, Ia und Ib zerschnitten, von denen Ia der beim Giessen zu oberst gelegenen Hälfte des Cylinders angehört.

Die Theile I und III wurden successive abgedreht, Theil II zum Vergleiche successive abgeätzt.

Die Oberfläche des Cylinders zeigte auch nach dem Abdrehen der Gusshaut im oberen Theile der Mantelfläche verschiedene Löcher, die so gut als möglich ausgebohrt und ausgefeilt wurden. Die Schnittflächen waren dagegen durchaus blasenfrei; ebenso zeigten sich beim Abdrehen und Abätzen der einzelnen Stücke keine Blasen.

Tabelle 25. (Beobachtet.)

	Die ganzen Stücke $r = 15$ mm	Abgedreht auf $r = 12{,}5$ mm	Abgedreht auf $r = 10$ mm	
Theil I[a]	56,10 g 7,1389	40,03 g 7,1422	26,36 g 7,1432	
Theil I[b]	56,87 g 7,1470	39,51 g 7,1449	26,10 g 7,1400	
	Das ganze Stück $r = 15$ mm	**Abgeätzt auf** $r = 13$ mm	**Abgeätzt auf** $r = 11$ mm	**Abgeätzt auf** $r = 9$ mm
Theil II	117,89 g 7,1374	69,78 g 7,1315	42,82 g 7,1316	21,17 g 7,1335
	Die ganzen Stücke $r = 15$ mm	**Abgedreht auf** $r = 12{,}4$	**Abgedreht auf** $r = 10$ mm	**Abgedreht auf** $r = 7{,}5$ mm
Theil III	114,43 g 7,1370	75,71 g 7,1330	48,46 g 7,1312	26,94 g 7,1329
Theil IV	117,31 g 7,1437			

Tabelle 25[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1 $d = 2{,}5$ mm	Schicht 2 $d = 2{,}5$ mm	Kern $r = 10$ mm	
Theil I[a]	16,07 g 7,131 (± 3)	13,67 g 7,140 (± 2)	26,36 g 7,143 (± 1)	
Theil I[b]	17,36 g 7,152 (± 3)	13,41 g 7,146 (± 3)	26,10 g 7,144 (± 1)	

	Schicht 1 $d = 2$ mm	Schicht 2 $d = 2$ mm	Schicht 3 $d = 2$ mm	Kern $r = 9$ mm
Theil II	48,11 g 7,146 (± 2)	26,96 g 7,131 (± 2)	21,65 g 7,130 (± 2)	21,17 g 7,133 (± 1)
	Schicht 1 $d = 2{,}6$ mm	Schicht 2 $d = 2{,}4$ mm	Schicht 3 $d = 2{,}5$ mm	Kern $r = 7{,}5$ mm
Theil III	38,72 g 7,145 (± 3)	27,25 g 7,136 (± 3)	21,52 g 7,129 (± 2)	26,94 g 7,133 (± 1)

Das Material für die folgenden Untersuchungskörper ist Wolframstahl, der durch Hrn. E. Hartmann in Würzburg von der Firma Goldacker und Nesselrode in Berlin bezogen wurde. Das Material ist zunächst gegossen, dann in rohe Stäbe geschmiedet, endlich im glühenden Zustande mittelst ausgekehlter Walzen in die betreffenden Stabformen gewalzt; es hat also eine sehr durchgreifende mechanische Bearbeitung erfahren.

Die Untersuchung richtet sich im Folgenden zunächst auf die Aenderung der mittleren Dichte der Untersuchungskörper durch Ausglühen und Ablöschen, dann aber vornehmlich auf die Dichtevertheilung in den Körpern im rohen, ausgeglühten und gehärteten Zustande. Um zu entscheiden, ob die Dichtevertheilung durch das Härten eine Aenderung erfahre, sind immer benachbarte Theile desselben Körpers theils im rohen, theils in gehärteten Zustande untersucht worden. Die successive Verkleinerung der Untersuchungskörper geschah hier durchweg durch Abätzen mittelst verdünnter Salpetersäure.

Walzstahl Nr. 1. Drahtförmiger Wolframstahl von 10 mm Dicke; die Länge des untersuchten Stückes betrug ca. 350 mm.

Es wurden zunächst von dem einen Ende des vorliegenden Stabes zwei benachbarte Stücke, I und II, mit der Feile heruntergeschnitten; der übrig bleibende Theil des Stabes wurde ausgeglüht und nach dem langsamen Erkalten in drei Theile, III, IV und V zerschnitten. Hierauf wurden Theil IV und V durch abermaliges Glühen und Ablöschen in Wasser von etwa 15° gehärtet, und endlich Theil I und II im rohen, Theil III

im ausgeglühten, Theil IV und V im gehärteten Zustande in verdünnter Salpetersäure successive abgeätzt.

Tabelle 26. (Beobachtet.)

	Roh	Ausgeglüht	Gehärtet	Abgeätzt	Abgeätzt
Theil I	46,76 g 8,0413			20,13 g 8,0423 (± 6)	
Theil II	47,43 8,0429			19,94 g 8,0454	
Theil III		28,77 g 8,0315 (± 7)		14,85 g 8,0317	6,07 g 8,0340
Theil IV		36,63 g 8,0329	36,40 g 7,9850	19,88 g 7,9873 (± 6)	
Theil V		36,31 g 8,0327	36,01 g 7,9841	20,95 g 7,9853	

Tabelle 26[a]. (Berechnet.)

	Schicht 1	Schicht 2	Kern
Theil I roh	26,63 g 8,040 (± 2)		20,13 g 8,042 (± 1)
Theil II roh	27,49 g 8,041 (± 2)		19,94 g 8,045 (± 1)
Theil III ausgeglüht	13,92 g 8,031 (± 2)	8,78 g 8,030 (± 2)	6,07 g 8,034 (± 1)
Theil IV gehärtet	16,52 g 7,982 (± 3)		19,88 g 7,987 (± 1)
Theil V gehärtet	15,06 g 7,982 (± 2)		20,95 g 7,985 (± 1)

Walzstahl Nr. 2. Wolframstahl von quadratischem Querschnitt. Die Dicke des Stabes betrug 11 mm, die Länge des untersuchten Stückes ca. 270 mm.

Es wurden wiederum von dem einen Ende des Stabes zunächst zwei benachbarte Stücke, I und II, heruntergeschnitten und ihre Dichte im rohen Zustande bestimmt. Der übrige Theil des Stabes wurde ausgeglüht, in drei Theile: III, IV und V zerschnitten und diese dann gehärtet. Theil I wurde im rohen, Theil IV und V im gehärteten Zustande successive abgeätzt, Theil II später gleichfalls ausgeglüht, gehärtet und abermals ausgeglüht.

Theil IV hatte beim Härten einige Risse bekommen; um hieraus resultirende Fehler zu vermeiden, wurden vor der Wägung in Luft etwaige Feuchtigkeitsspuren durch Erwärmen aus diesen Rissen vertrieben, vor der Wägung in Wasser dagegen das Stück unter der Luftpumpe mit Wasser gesättigt.

Tabelle 27. (Beobachtet.)

	Roh	Ausgeglüht	Gehärtet	Abgeätzt	Abgeätzt	Abgeätzt	Bemerkungen
Theil I	43,99 g 8,0375			37,19 g 8,0375	28,06 g 8,0378	17,81 g 8,0363	Die Fehler mögen hier, da die Bestimmungen meist nur einmal ausgeführt wurden, bei den kleineren Stücken bis zu 1 oder 2 Einheiten der 3. Decimale hinaufreichen. Wo mehrere Bestimmungen vorliegen, sind die mittleren Fehler den Resultaten beigefügt, und zwar in Einheiten der letzten Decimale.
Theil II	45,87 g 8,0366	45,46 g 8,0346	44,19 g 7,9914				
		43,58 g 8,0335					
Theil III		43,44 g 8,0385	41,77 g 7,9990				
Theil IV		44,26 g 8,0385	44,04 g 7,9894	32,36 g 7,9902	19,90 g 7,9908		
Theil V		48,37 g 8,0373	47,84 g 7,9984 (±6)	37,40 g 7,9970 (±3)	27,51 g 7,9983 (±4)	17,33 g 7,9975 (±6)	

Tabelle 27ª. (Berechnet.)

	Schicht 1	Schicht 2	Schicht 3	Kern	Bemerkungen
Theil I roh	6,80 g 8,037(±12)	9,13 g 8,036(±8)	10,25 g 8,040(±5)	17,81 g 8,036(±1)	Bei der Fehlerberechnung ist ein Fehler der ursprünglichen Bestimmungen von 1 Einheit der 3. Decimale zu Grunde gelegt.
Theil IV gehärtet	11,68 g 7,987(±7)	12,46 g 7,989(±5)		19,90 g 7,991(±1)	
Theil V gehärtet	10,44 g 7,987(±8)	9,89 g 7,994(±7)	10,18 g 8,000(±5)	17,33 g 7,997(±1)	

Die geringe Dichteänderung, die der vorliegende Stahlstab durch das Ausglühen erfahren hat, lässt vermuthen, dass das Material, so wie es aus der Fabrik bezogen wurde, nach dem Walzen bereits ausgeglüht worden war. Hierfür spricht auch die relativ geringe Härte, die das vorliegende Stück im ursprünglichen Zustande zeigte.

Walzstahl Nr. 3. Bandförmiger Wolframstahl von 18,5 mm Breite und 3 mm Dicke. Die Länge des untersuchten Stückes betrug ca. 300 mm.

Das ganze Stück wurde zunächst in vier Theile von etwa 75 mm Länge zerschnitten und deren specifische Gewichte im rohen Zustande bestimmt. Theil I und II wurden gehärtet (durch Ablöschen in Wasser von etwa 20°), Theil III ausgeglüht und langsam erkalten lassen, Theil IV im rohen Zustande belassen. Sämmtliche vier Theilstücke wurden dann successive abgeätzt, doch zeigten sich hierbei bei Theil II so viele von der Härtung herrührende Risse, dass dieses Stück von der weiteren Untersuchung ausgeschlossen wurde.

Tabelle 28. (Beobachtet.)

	Roh	Ausgeglüht	Gehärtet	Abgeätzt	Abgeätzt	Abgeätzt	Bemerkungen
Theil I	34,00 g 7,9220		33,34 g 7,8478(±9)	28,15 g 7,8489(±18)	15,21 g 7,8558		Die Fehler in den Dichtebestimmungen sind hier wegen der grossen Oberfläche der Untersuchungskörper grösser als anderwärts; sie mögen im Durchschnitt 1 Einheit der 3. Decimale betragen.
Theil II	33,72 g 7,9217		32,11 g 7,8422(±2)				
Theil III	34,32 g 7,9234	33,12 g 7,9179(±3)		28,89 g 7,9162(±7)	25,21 g 7,9172(±12)	18,68 g 7,9154	
Theil IV	31,32 g 7,9215(±8)			24,84 g 7,9215(±15)	17,68 g 7,9252		

Tabelle 28ª. (Berechnet.)

	Schicht 1	Schicht 2	Schicht 3	Kern	Bemerkung
Theil I gehärtet	5,19 g 7,842(±12)	12,94 g 7,841(±4)		15,21 g 7,856(±1)	Bei der Fehlerberechnung wurde ein Fehler der ursprünglichen Bestimmungen von 1 Einheit der dritten Decimale zu Grunde gelegt.
Theil III ausgeglüht	4,28 g 7,930(±14)	3,68 g 7,910(±15)	6,53 g 7,922(±7)	18,68 g 7,915(±1)	
Theil IV roh	6,48 g 7,921(±9)	7,16 g 7,912(±7)		17,68 g 7,925(±1)	

3. Resultate.

Die Tabellen des vorigen Abschnittes liefern zunächst das Ergebniss, dass von den sämmtlichen untersuchten Körpern kein einziger völlig homogen war. Es zeigen sich Dichteschwankungen von zweierlei Charakter:

1) Unregelmässige Schwankungen, die bei allen untersuchten Körpern auftreten, wenn auch ihr Betrag oft nur wenig über die Grenzen der Beobachtungsfehler hinausgeht.

2) Dichteschwankungen von bestimmter, räumlicher Gesetzmässigkeit, die zwar nur bei einem Theile der untersuchten Körper mit Sicherheit nachgewiesen werden konnten, deren Betrag dann aber die Beträge der unregelmässigen Schwankungen meist erheblich übersteigt.

Weitaus die bedeutendsten Dichteschwankungen zeigt das erste der untersuchten Materialien, das Messing. Allerdings wird man a priori von einer Legirung geringere Homogenität erwarten als von einem einfachen Körper, da bei ersterer Mischungsverschiedenheiten mit ins Spiel kommen, die bei letzterem fehlen; aber so bedeutende Dichteschwankungen, wie meine Beobachtungen speziell für Messingguss ergeben haben, dürften im allgemeinen doch nicht vorausgesetzt werden.

Zunächst treten bei den untersuchten Messingkörpern ziemlich beträchtliche unregelmässige Dichteschwankungen zu Tage, die möglicherweise auf Verschiedenheiten im Mischungsverhältniss der Grundbestandtheile Kupfer und Zink zurückzuführen sind. Solche unregelmässige Dichteschwankungen zeigen z. B. die drei Theile der Tab. 1, die zusammengehörigen Randtheile der Tab. 3 und die verschiedenen Sectoren einzelner Scheiben der Tab. 6 und 7. Die Dichteschwankungen betragen in den angeführten Fällen bez. 3,5 bis 7,5 Promille der mittleren Dichte. Endlich müssen wir auch die Dichteschwankungen in den Längsrichtungen der untersuchten Cylinder, Tab. 3, 6 und 7, zu den unregelmässigen Schwankungen zählen, da sie eine feste Gesetzmässigkeit nicht erkennen lassen; ihr Betrag steigt hier bis zu 9 Promille (Tab. 6).

Ausserdem zeigen aber die sämmtlichen gegossenen Messingkörper, bei denen nach Art ihrer Zerlegung diese Erscheinung zu Tage treten kann, eine beträchtliche Abnahme der Dichte in der Richtung von aussen nach innen, und zwar geht diese gesetzmässige Dichteänderung ihrem Betrage nach weit über die unregelmässigen Schwankungen hinaus. So beträgt der grösste Dichteunterschied zwischen den peripherischen und den centralen Theilen der einzelnen Scheiben in Tab. 3 und 4 etwa 4,5 Proc., in Tab. 6 4 Proc., in Tab. 7 sogar 6,8 Proc.!

Die Dichteabnahme in der Richtung nach innen zeigt die zu erwartende Eigenthümlichkeit, dass sie mit wachsen-

der Entfernung vom Rande immer geringer wird, sodass also die untersuchten Körper in ihren centralen Partien sich homogener zeigen als in ihren peripherischen Theilen.

Diesem Umstande ist es zuzuschreiben, dass die Werthe der Tab. 5 verhältnissmässig geringe, nur wenig über 1 Proc. hinausgehende Unterschiede zeigen, da der betreffende Ring ursprünglich viel stärker gegossen und vor der Untersuchung erst auf die angegebenen Dimensionen abgedreht worden war.

Berücksichtigen wir, dass beim Gusse eines Körpers immer die Oberflächentheile eher erstarren werden als die inneren Partien, so können wir das Gesetz der Dichteabnahme von aussen nach innen auch so aussprechen: dass bei gegossenen Messingkörpern immer diejenigen Theile die grössere Dichte zeigen, die nach dem Giessen zuerst erstarrt sind. — Diese Formulirung führt auch zu einer physikalischen Erklärung der genannten Erscheinung, auf welche wir später zu sprechen kommen werden.

Wenden wir uns nun zu dem mechanisch verarbeiteten Messing, wie es in Form von Drähten und Blechen in Untersuchung gezogen wurde, so zeigen sich bei diesem die Dichteschwankungen innerhalb der einzelnen Körper weit geringer als beim Messingguss; es sind also offenbar die in den ursprünglichen gegossenen Cylindern oder Barren vorhanden gewesenen Unterschiede durch die mechanische Bearbeitung zum grossen Theil ausgeglichen worden.

An dem starken Messingdrahte, Tab. 8 und 9, beobachten wir zunächst wieder die Dichteabnahme in der Richtung von aussen nach innen, deren Grösse in Tab. 8, bis zu beinahe 1 Proc., in Tab. 9 bis zu 0,75 Proc. hinaufgeht. Dagegen werden die Beträge der Dichteänderungen hier nicht mehr nach innen zu immer kleiner; im Gegentheil fallen bei den untersuchten Stücken die grössten Schwankungen in die centralen Theile, während die peripherischen Theile sich homogener zeigen. Es lässt dies darauf schliessen, dass die ausgleichende Wirkung des Drahtzugs vorzugsweise in den peripherischen Theilen zur Geltung kommt. Die Dichteschwankungen in der Längsrichtung des Drahtes sind sehr gering; sie steigen bei den untersuchten Stücken nur bis etwa 1 Promille, und zwar

scheint eine gleichmässige Dichtezunahme nach der einen Richtung hin vorzuliegen; doch kann dies nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, da die Reihenfolge der Scheiben I bis V in dem ursprünglichen Stücke nicht genau beobachtet wurde.

Der dünnere Messingdraht, Tab. 10, zeigt sowohl in der Längsrichtung wie im Querschnitt Dichteschwankungen, die durchweg unter dem Betrage von $^1/_2$ Promille bleiben; dieser Draht kann also für alle Zwecke praktischer Verwendung als vollkommen homogen betrachtet werden.

Was endlich das Messingblech anbetrifft, so haben wir bei diesem drei wesentlich verschiedene Richtungen zu unterscheiden: einmal in der Oberfläche die Walzrichtung und die zu ihr senkrechte Richtung, die ich als die Querrichtung, endlich die Richtung senkrecht zu den Walzflächen, die ich als die Dickenrichtung bezeichnen will. Von den drei untersuchten Blechstücken war an dem ersten, Tab. 11, die Walzrichtung nicht mehr mit Sicherheit erkennbar, doch lässt sich aus der Analogie mit den übrigen Fällen schliessen, dass sie den kurzen Kanten parallel lief. Dies angenommen, haben wir das Resultat, dass die sämmtlichen untersuchten Stücke in der Walzrichtung sich vollkommen homogen zeigten. In der Querrichtung zeigt das eine Stück (Ulmer Blech) eine stetige Abnahme nach der einen Seite hin, die bis zu einem Betrage von 9 Prom. steigt; das zweite Stück erweist sich auch in dieser Richtung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als völlig homogen; das dritte Stück dagegen zeigt wieder eine deutlich nachweisbare Aenderung, die jedoch nur einen Betrag von 0,4 Prom. erreicht. In der Dickenichtung endlich zeigt das erste Stück sowohl an dem abgeätzten wie an dem abgefeilten Theilstücke eine Dichteabnahme in der Richtung von aussen nach innen bis zu einem Betrage von 8 Prom.; das zweite Stück zeigt im Gegensatz eine geringe Dichtezunahme nach innen zu, die aber nur den Betrag von etwa 1 Prom. erreicht und vielleicht auf Rechnung der mechanischen Einwirkungen des Abfeilens zu setzen ist; das dritte Stück erweist sich in der Dickenrichtung als vollkommen homogen.

Das zweite der untersuchten Materialien, gegossenes Zink, zeigt überhaupt keine gesetzmässigen Dichteänderungen. Der

grösste Betrag der unregelmässigen Schwankungen beläuft sich bei dem ersten Körper, Tab. 14, in den beobachteten Werthen auf 0,4 Prom., in den berechneten Werthen auf 3,6 Prom., welch' letztere Zahl jedoch mit einem Fehler von 2,5 Prom. behaftet sein kann. Bei dem zweiten Untersuchungskörper, Tab. 15, bleiben die Schwankungen sowohl in den beobachteten wie in den berechneten Werthen durchweg unter dem Betrage von $^1/_2$ Promille; dieser Körper kann also wieder praktisch als vollkommen homogen betrachtet werden.

Wenden wir uns drittens zum Kupfer, so treten uns bei diesem wieder etwas grössere Dichteschwankungen entgegen; doch ist es schwer, hier sichere Schlüsse über eine bestimmte Gesetzmässigkeit der Dichtevertheilung zu gewinnen. Die Gussstücke Nr. 2 und 3 (Tab. 17 und 18) zeigen sehr beträchtliche, bei ersterem bis zu 0,8 Procent, bei letzterem bis zu 1,7 Proc. hinaufgehende und dabei ziemlich unregelmässige Dichteschwankungen; doch ist hier sowohl die Grösse der Schwankungen wie auch die Unregelmässigkeit der Vertheilung auf die Porosität des Materials zurückzuführen, weshalb diese beiden Körper für die Aufstellung bestimmter Gesetze nicht in Betracht kommen können. Die beiden Gusscylinder Nr. 1 und 5 (Tab. 16 und 20) zeigen übereinstimmend in ihrer Längsrichtung eine merkliche Zunahme der Dichte von der Mitte nach den beiden Enden zu (bei dem Cylinder Nr. 5 zeigt allerdings der unterste Theil wieder eine geringere Dichte, doch ist dies auf Rechnung der Verunreinigung seiner Oberflächenschichten durch Formsand zu setzen). Man würde hieraus wiederum auf eine Dichteverminderung in der Richtung von aussen nach innen schliessen können, und es würde dann die gleiche Erscheinung auch innerhalb der einzelnen Querschnitte der verschiedenen Cylinder zu erwarten sein. Indessen zeigen die Tabellen 16, 19 und 20, dass dies nicht übereinstimmend der Fall ist; vielmehr zeigen sich die Dichteschwankungen innerhalb der einzelnen Querschnitte ziemlich verschieden und lassen keine bestimmte Gesetzmässigkeit erkennen. Bei dem aus electrolytischem Kupfer gegossenen Cylinder Nr. 5 (Tab. 20 zeigt sich insbesondere die auffällige Erscheinung, dass die abgedrehten Theile eine geringe Dichtezunahme, die abgeätzten

Theile eine deutliche Dichteabnahme von aussen nach innen aufweisen, sodass es nicht ausgeschlossen erscheint, dass bei diesem weichen, ductilen Materiale die mechanische Einwirkung des Abdrehens eine merkliche Vergrösserung der Dichte der rückbleibenden Theile verursacht haben könnte. Dies angenommen, würden allerdings die Tabellen 16, 19 und 20 im wesentlichen eine Dichteabnahme von aussen nach innen ergeben, die jedoch zum Theil erst von der zweiten Schicht ab zu Tage tritt und auch sonst viele Unregelmässigkeiten zeigt.

Was den Betrag der Dichteschwankungen anbetrifft, so steigt dieser bei Cylinder Nr. 1 in der Längsrichtung bis auf 0,6 Prom., innerhalb der einzelnen Scheiben auf 1,8 Promille (Sector III^{c} ist dabei nicht berücksichtigt, da er eine undichte Stelle besass), innerhalb des ganzen Cylinders auf 2 Prom. Bei Gussstück Nr. 4 beträgt die Dichteschwankung in der Längsrichtung 0,6 Prom., innerhalb jedes der beiden Theile im Maximum 2,1 Prom., innerhalb des ganzen Cylinders im Maximum 2,7 Prom. Bei dem Gusscylinder Nr. 5 endlich steigen die Dichteänderungen in der Längsrichtung bis zum Betrage von 3,2 Prom., innerhalb der einzelnen Theilstücke sowohl wie innerhalb des ganzen Cylinders gleichfalls auf 3,2 Prom. (Schicht 1 des Theiles I nicht mit berücksichtigt). Bei den Gussstücken Nr. 2 und 3 sind die Dichteschwankungen, wie schon früher bemerkt, erheblich grösser wegen der Porosität dieser Stücke.

Der untersuchte Kupferdraht erweist sich in der Längsrichtung innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler als vollkommen homogen; in der Querrichtung zeigt sich zunächst von Schicht 1 nach Schicht 2 bei allen untersuchten Theilstücken eine übereinstimmende Dichtezunahme im Betrage von 1,4 Promille; von da ab bleibt der Draht nach innen zu gleichfalls völlig homogen. Die geringere Dichte der äussersten Schicht ist schwer zu erklären.

Das untersuchte Stück Kupferblech lässt ebenfalls keine Gesetzmässigkeit der Dichtevertheilung erkennen. Es zeigen sich in der Längs- und Querrichtung unregelmässige Schwankungen, die aber nur bis zu einem Betrage von 0,3 Promille hinaufreichen. In der Dickenrichtung ergiebt das abgeätzte Theil-

stück eine Dichtezunahme von aussen nach innen bis zum Betrage von 1 Prom.; das abgefeilte Stück zeigt im wesentlichen eine Dichtezunahme von der einen nach der anderen Walzfläche hin, die im Maximum 1,7 Promille ausmacht.

Interessantere Ergebnisse liefert wieder das vierte der untersuchten Materialien, das Eisen, da bei diesem die Dichteänderungen wieder eine grössere Regelmässigkeit zeigen. Bei Gussstück Nr. 1 (Tab. 23), das fertig aus dem Vorrathe der Fabrik bezogen wurde, war zwar die Lage des Körpers beim Giessen nicht mehr mit Sicherheit festzustellen, indessen liess sich nach dem Aussehen der Oberfläche vermuthen, dass die Axe des Cylinders vertical stand, und dass Schicht a die oberste war. Unter dieser Annahme zeigt das genannte Gussstück in voller Uebereinstimmung mit den Gussstücken Nr. 2 und 3 eine beträchtliche stetige Dichteabnahme in der Richtung von unten nach oben. Der Dichteunterschied zwischen den oberen und unteren Schichten beträgt bei dem ersten Körper, wenn wir die Mittel aus den Theilen I und II nehmen, etwa 7 Prom., bei dem zweiten Körper, wenn wir gleichfalls die Halbringe II^a und II^b zum Mittel combiniren, etwa 2,5 Prom.; doch würden sich im letzteren Falle wohl auch grössere Unterschiede ergeben haben, wenn der Körper in mehrere parallele Schichten zerlegt worden wäre. Bei dem Gusscylinder Nr. 3, der in horizontaler Lage gegossen worden war, wurde nur eine einzige Scheibe durch einen Horizontalschnitt in eine obere und eine untere Hälfte zerlegt; der Dichteunterschied beträgt hier etwa 1 Promille.

Ausser dieser Dichteabnahme von unten nach oben zeigt sich, wenn auch nicht so regelmässig, innerhalb der einzelnen Querschnitte eine Dichteabnahme von aussen nach innen. So beträgt bei Gussstück Nr. 1 der Dichteunterschied zwischen den peripherischen und den centralen Theilen bis zu 4 Prom., und zwar zeigt sich der Betrag der Dichteänderung nach der Mitte zu grösser werdend. Bei Gussstück Nr. 2, einem Hohlcylinder, geht die Dichteabnahme im Querschnitt nicht von den Rändern nach der Mitte, sondern von der äusseren nach der inneren Peripherie, sodass sie bei dem abgeätzten Theile nur wenig zur Geltung kommt, während sie bei dem abgedrehten

Theile einen Betrag von etwa 9 Prom. erreicht. Bei dem Cylinder Nr. 3 zeigen die im Ganzen abgedrehten Theilstücke II und III zwar auch im Kern geringere Dichte als in der äussersten Schicht, jedoch zeigt das axial durchschnittene und in zwei Hälften abgeätzte Theilstück I deutlich, dass die Dichteabnahme innerhalb des Querschnitts im wesentlichen nicht in der Richtung von aussen nach innen, sondern in der Richtung von unten nach oben vor sich ging. Die Dichteabnahme von aussen nach innen macht sich hier vielmehr in der Längsrichtung des Cylinders geltend, dessen Dichte von der Mitte nach den beiden Enden zu sehr gleichmässig um den Betrag von etwa 1 Promille wächst.

Die im Gusseisen beobachtete Dichtevertheilung: — deutliche Dichteabnahme in der Richtung von unten nach oben, weniger deutliche in der Richtung von aussen nach innen — dürfte sich vielleicht gleichfalls in den Satz zusammenfassen lassen, dass diejenigen Theile die grössere Dichte zeigen, die beim Giessen zuerst erstarrt sind, indem man dann allerdings annehmen müsste, dass das nur wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzte flüssige Eisen durch die Berührung mit der kalten Form so rasch abgekühlt wurde, dass die Erstarrung zum Theil noch während des Giessens, deshalb vornehmlich in der Richtung von unten nach oben vor sich ging. Indessen scheint es mir doch geboten, das immerhin sehr merkwürdige Resultat der stetigen Dichteabnahme von unten nach oben noch an einem Untersuchungskörper von grösserer Höhe, etwa einem vertical gegossenen Cylinder zu prüfen, und beabsichtige ich diese Untersuchung noch als Ergänzung der vorliegenden Arbeit auszuführen.

Bezüglich des letzten Untersuchungsobjectes, des Stahls, über den ich leider bisher nur wenige und wegen der Gleichartigkeit des verwendeten Materials ziemlich einseitige Versuche anstellen konnte, ergeben die Tabellen 26 bis 28 die folgenden Resultate. Was zunächst die Dichtevertheilung im rohen und ausgeglühten Stahle anbetrifft, so zeigen sich die untersuchten Stücke, die eine energische mechanische Bearbeitung erfahren hatten, sowohl in der Längsrichtung wie im Querschnitt im hohen Grade homogen; die beobachteten Dichte-

schwankungen übersteigen kaum die Grenzen der Beobachtungsfehler. Eine bestimmte Gesetzmässigkeit der Dichtevertheilung lässt sich nicht constatiren. Bei dem ersten, drahtförmigen Untersuchungsstücke zeigen zwar die Theile I, II und III übereinstimmend eine Dichtezunahme von aussen nach innen; das zweite, prismatische, und das dritte, bandförmige Untersuchungsstück ergeben jedoch in den rohen Theilen ganz unregelmässige Schwankungen, das letztere in dem ausgeglühten Theilstück III eine unstetige Dichteabnahme nach innen zu. Der Betrag der Dichteschwankungen bleibt in der Längsrichtung durchweg kleiner als 0,25 Prom.; im Querschnitt steigt er bei den Untersuchungskörpern Nr. 1 und 2 auf 0,5 Prom., bei dem dritten Körper auf 2,5 Prom. (Tab. 28[a], Theil III); doch dürfte letzterer Werth wegen der hier ziemlich bedeutenden Beobachtungsfehler zu gross erscheinen.

Durch das Ausglühen hat sich bei Walzstahl Nr. 1 und 3 eine merkliche Dichteverminderung ergeben, die im ersteren Falle 1,2 Prom., im letzteren 0,7 Prom. beträgt. Walzstahl Nr. 2, der wahrscheinlich bereits ausgeglüht war, erfuhr durch einmaliges Ausglühen (Theil III bis V) keine merkliche Dichteänderung, durch mehrmaliges Glühen (Theil III) nur eine sehr geringe Verminderung der Dichte.

Was endlich den Einfluss der Härtung anbetrifft, so zeigt sich bei allen untersuchten Stücken die bekannte, wenn auch nicht für alle Stahlsorten zutreffende Erscheinung einer beträchtlichen Verminderung der Dichte durch die Härtung. Die Grösse der Dichteverminderung beim Uebergang aus dem ausgeglühten in den gehärteten Zustand beträgt für Walzstahl Nr. 1 und 2 5—6 Prom., für den bandförmigen Walzstahl Nr. 3 9—10 Promille. Dagegen zeigt sich trotz dieser bedeutenden Aenderung der mittleren Dichte die Dichtevertheilung in den gehärteten Stahlstücken im Vergleich mit den rohen und ausgeglühten Stücken nicht wesentlich geändert. So zeigt Tab. 26 für die gehärteten Stahlstücke genau dieselbe geringe Dichtezunahme nach innen zu wie für die rohen und geglühten. Tab. 27 giebt für die gehärteten Theilstücke IV und V, Tab. 28 für das gehärtete Theilstück I gleichfalls eine Dichtezunahme von aussen nach innen, deren Beträge sich bezüglich auf 0,5,

1,6 und 1,9 Prom. belaufen, welche Werthe von den Beträgen der Schwankungen in den benachbarten rohen und ausgeglühten Theilstücken nur innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler differiren. Eine Dichteabnahme von aussen nach innen zu ist bei keinem der untersuchten Hartstahlstücke zu Tage getreten.

Von den gewonnenen Resultaten ist das positiv am meisten hervortretende die bedeutende Dichteabnahme des gegossenen Messings in der Richtung von aussen nach innen. Dieselbe tritt an sämmtlichen Untersuchungskörpern übereinstimmend und mit solcher Regelmässigkeit zu Tage, dass eine Erklärung dieser Erscheinung aus zufälligen Mischungsverschiedenheiten ausgeschlossen bleiben muss. Es bleibt also nur übrig, die genannte Dichteänderung auf den Einfluss bestimmter physikalischer Kräfte zurückzuführen, die bei der Herstellung aller Gussstücke in gleicher Weise zu Tage treten.

Es liegt nun auf der Hand, die Ursache dieser Kräfte in der beim Erstarren der Gussstücke auftretenden Volumenänderung zu suchen. Die beobachtete Dichtevertheilung würde sich dann ganz ungezwungen durch die Annahme einer Volumenverminderung beim Erstarren erklären lassen. Die Oberfläche des Körpers, welche zuerst erstarrt, leistet der Contraction der inneren Theile Widerstand und verhindert sie dadurch, sich auf diejenige Dichte zusammenzuziehen, welche jedes Theilchen im freien Zustande nach dem Erstarren besitzen würde. Vorausgesetzt muss aber dabei werden, dass die Zähigkeit der erstarrenden Masse genügend gross ist, um einer Trennung der einzelnen Theile durch die Contractionskräfte zu widerstehen, da sich sonst im Inneren Hohlräume bilden, die Massentheilchen sich aber auf ihre Maximaldichte zusammenziehen würden. Solche Hohlräume können dann sowohl als kleine Poren durch die ganze Masse vertheilt sein, als auch einzelne grössere Löcher bilden; den letzteren Fall beobachtete ich bei Zinkguss Nr. 2, wo die Höhlung sich nach oben zu öffnete, und bei Kupferguss Nr. 5, wo sich ein ganz von Masse umschlossener Hohlraum ebenfalls im oberen Theile des Cylinders vorfand. — Es ist demnach sehr

wohl möglich, dass verschiedene Materialien auch bei ähnlichen Contractionsverhältnissen verschiedene Dichtevertheilung besitzen, je nach der Zähigkeit der erstarrenden Masse; trennen sich die Theilchen leicht voneinander, so bilden sich Hohlräume, die eigentlichen Massentheile erhalten aber annähernd gleiche Dichte; leistet die Cohäsion der Theilchen der Trennung Widerstand, so finden die inneren Theilchen in grösseren Molecularabständen eine neue Gleichgewichtslage, besitzen dann also eine geringere Dichte als die äusseren Schichten des Körpers.

Der Annahme einer Volumenverminderung beim Erstarren steht allerdings die Ansicht der Herren Nies und Winkelmann[1]) entgegen, die durch eine Reihe sorgfältig ausgeführter Versuche im Gegentheil eine Volumenvermehrung beim Erstarren für eine Anzahl von Metallen (darunter Zink, Kupfer und Eisen) nachgewiesen und damit auch für die übrigen Metalle und Metalllegirungen wahrscheinlich gemacht zu haben glauben. Die Untersuchungsmethode der genannten Herren war die, dass sie in geschmolzenes Metall Stücke des gleichen Metalls im festen Zustande eintauchten, die dann nach erfolgtem Temperaturaustausch regelmässig wieder an die Oberfläche aufstiegen, sodass hieraus auf eine grössere Dichte des flüssigen gegenüber dem gleich temperirten festen Metalle geschlossen werden konnte. Indessen haben spätere dilatometrische Messungen von E. Wiedemann[2]) für eines der von den Herren Nies und Winkelmann untersuchten Metalle, das Zinn, genau das entgegengesetzte Verhalten, nämlich eine Ausdehnung beim Schmelzen im Betrage von etwa 2 Proc. ergeben, ebenso eine starke Ausdehnung für die als Schnellloth bekannte Blei-Zinnlegirung. Wiedemann sucht deshalb das Aufsteigen der festen Stücke in dem geschmolzenen Metall auf die Wirkung von Convectionsströmen zurückzuführen, die durch die Abkühlung der geschmolzenen Masse an den Wandungen des Gefässes erzeugt würden; — in der That dürfte seine dilatometrische Methode, die zugleich eine genaue Messung gestattet, bei weitem

1) Nies u. Winkelmann, Wied. Ann. **13.** p. 43. 1881; **18.** p. 364. 1883.
2) E. Wiedemann, Wied. Ann. **20.** p. 228. 1883.

weniger der Gefahr unbekannter störender Einflüsse ausgesetzt sein als die Nies-Winkelmann'schen Versuche. Acceptirt man aber das Wiedemann'sche Resultat für Zinn, so sind die Beobachtungen der oben genannten Herren auch für die übrigen Metalle sehr zweifelhaft geworden, und es dürfte deshalb wohl statthaft sein, bis zur endgültigen Entscheidung der Frage der Volumenänderung beim Schmelzen und Erstarren die ungezwungene Erklärung der beobachteten Dichtevertheilung in Messing aus einer Contraction beim Erstarren einstweilen bestehen zu lassen.

Die Erklärung der gefundenen Dichtevertheilung aus der Volumenänderung beim Erstarren führt zunächst auf die Vermuthung, dass sich geringere Dichteschwankungen ergeben würden, wenn durch besondere Vorsichtsmaassregeln der Erkaltungsprocess zu einem für alle Körpertheile möglichst gleichmässigen gestaltet würde, sodass während der Dauer der Abkühlung möglichst geringe Temperaturunterschiede innerhalb des Körpers vorkämen. Von dieser Muthmassung ausgehend, liess ich mir von den Herren Pirner und Franz in Dresden die Messingcylinder Nr. 5 und 6 aus dem gleichen Tiegel, den einen aber in kalte, den anderen in rothglühende Form giessen und letzteren sehr langsam abkühlen. Das Resultat entsprach aber, wie aus den Tabellen 6 und 7 hervorgeht, keineswegs der Erwartung; vielmehr zeigte der in glühende Form gegossene Cylinder eine noch beträchtlichere Dichteabnahme nach innen zu als der in kalte Form gegossene. Indessen enthält dieses Ergebniss keinen Widerspruch gegen die oben aufgestellte Erklärung der Dichtevertheilung. Denn offenbar können nach dieser Erklärung die Dichteunterschiede nur dann zum Verschwinden gebracht werden, wenn alle Theilchen gleichzeitig erstarren; bei ungleichzeitiger Erstarrung werden aber immer die später erstarrenden Theilchen von den schon erstarrten aus eine Spannung erleiden, die ihrer eigenen Contraction entgegenwirkt, und ob diese Spannung auf das Theilchen schon bei höherer oder erst bei niederer Temperatur einwirkt, wird keinen grossen Unterschied ausmachen, falls nur die Erstarrung selbst nicht mehr mit einer Temperaturerniedrigung verbunden ist. Ein gleichzeitiges Erstarren aller Theile wurde aber durch das

Giessen in glühende Form keineswegs erreicht, zumal die Temperatur dieser Form jedenfalls noch wesentlich unter der Schmelztemperatur des Messings lag.

Wenn Zink und Kupfer gar keine oder doch nur eine geringe und unregelmässige Dichteabnahme von aussen nach innen zeigen, so kann dies nach dem früher Bemerkten entweder darin begründet sein, dass diese Metalle beim Erstarren nur eine geringe Contraction erfahren, oder darin, dass die Cohäsionskräfte zwischen den erstarrenden Theilchen zu klein sind, um der durch die Contraction entstehenden Spannung Widerstand leisten zu können. Aus dem schon erwähnten Vorhandensein grösserer Hohlräume in einigen gegossenen Zink- und Kupfercylindern möchte ich auf letztere Ursache als die wesentlichere schliessen. Schwieriger ist es dagegen, die beim Eisen beobachtete Dichteabnahme in der Richtung von unten nach oben aus der Volumenänderung beim Erstarren zu erklären, da diese anscheinend nur dann, wenn ein noch flüssiger Kern von einer bereits fest gewordenen Hülle umgeben ist, eine Dichteänderung, und zwar in der Richtung von aussen nach innen bewirken kann. Ebenso dürfte es kaum thunlich sein, die Dichtezunahme nach unten zu auf eine Compression der erstarrenden Theile durch den Eigendruck des Körpers zurückzuführen, da dieser Druck bei der geringen Höhe der Untersuchungskörper noch nicht einmal auf ein Zehntel einer Atmosphäre hinaufsteigt. Selbst wenn man annehmen wollte, dass Eisen in dem Uebergangsstadium vom flüssigen zum festen Aggregatzustande, dem plastischen Zustande, einen hohen Grad von Compressibilität besässe, bliebe es doch von vornherein unwahrscheinlich, dass so geringe Druckdifferenzen so beträchtliche Dichteunterschiede hervorbringen sollten. Es scheint deshalb geboten, erst nochmals die beobachtete Dichtevertheilung an anderen Untersuchungskörpern von grösserer Höhe zu prüfen, ehe man sich eine bestimmte Ansicht über den Grund dieser Erscheinung bildet.

Ein zweites bemerkenswerthes Resultat der vorliegenden Untersuchungen, wenn auch mehr negativen Charakters, ist die Beobachtung, dass die gehärteten Stahlstücke keine wesentlich andere Dichtevertheilung zeigten als die ungehärteten Theil-

stücke derselben Körper. Es steht dies im Widerspruch zu der noch vielfach verbreiteten und von namhaften Physikern, wie Mousson, vertretenen Ansicht, dass gehärteter Stahl in der Richtung von aussen nach innen eine wesentliche Abnahme sowohl der Dichte als auch der Härte aufweisen müsse. Man hat sich diese Ansicht aus einer rein mechanischen Erklärung der Härtung heraus gebildet, wobei man annimmt, der glühende, weiche Stahl werde durch die intensive Abkühlung des Ablöschens in seiner Oberfläche momentan zum Erstarren gebracht, sodass der innere Kern sich nicht mehr nach Maassgabe der Temperaturerniedrigung zusammenziehen könne, demzufolge eine ungeheuere Spannung auf die Oberfläche ausübe und diese dadurch ausserordentlich hart und dicht mache, während der innere Kern selbst weich und von geringerer Dichte bliebe. Diese Ansicht wird gestützt durch die Wahrnehmung, dass im allgemeinen die mittlere Dichte des Stahls durch die Härtung eine beträchtliche Verminderung erleidet. Indessen haben einzelne Beobachtungen[1]) die Thatsache ergeben, dass auch Stahlsorten existiren, die durch die Härtung im Gegentheil eine Dichtezunahme erfahren. Weiter bleibt es nach der obigen Anschauung vom Wesen der Härtung unerklärt, warum andere Metalle, bei denen die mechanischen Einflüsse des Ablöschens in ganz gleicher Weise zur Geltung kommen, keine Spur von Härtbarkeit besitzen. Es gewinnt deshalb in neuerer Zeit eine andere Ansicht Boden, welche die Härtung auf eine chemische Veränderung des Stahles zurückführt, nämlich auf eine Aenderung im Mengenverhältnisse des chemisch gebundenen zu dem frei im Stahle vorhandenen Kohlenstoffe, — welche Aenderung allerdings durch die beim Ablöschen auftretenden starken Druckkräfte unter gleichzeitiger Einwirkung der Glühhitze verursacht sein mag. Mit dieser neuen Erklärung der Härtung wird aber die Consequenz der alten, die Vorstellung einer harten und dichten Hülle und eines weichen und minder dichten Kernes, hinfällig, und ebenso muss rückwärts der Nachweis einer gleichmässigen Vertheilung der Härte und Dichte die mechanische Härtungstheorie widerlegen.

---

1) Siehe H. Meyer, Wied. Ann. 18. p. 233. 1883; desgleichen eine ältere Angabe von Rinmann in dessen „Geschichte des Eisens".

In diesem Sinne hat bereits Herr Fromme[1]) Untersuchungen über die Dichtevertheilung in gehärteten Stahlstäben mit gleichzeitigen Härtebeobachtungen angestellt. Während er aber in Betreff der Härte zu dem Resultate kommt, dass dieselbe nach innen zu nicht merklich abnimmt, bestätigen ihm seine Dichtebestimmungen „in ihrer Gesammtheit die gebräuchliche Ansicht, dass sich infolge des Ablöschens eine derartige Vertheilung der Dichte einstellt, bei welcher dieselbe in der Richtung von aussen nach innen abnimmt." Indessen scheint mir, dass dieser Schluss, der übrigens nur aus der Untersuchung von fünf aus demselben Drahte geschnittenen Stäbchen gezogen wird, von denen vier (*a* bis *d*) im gehärteten, eines (*e*) im ausgeglühten Zustande successive abgeätzt wurden, aus den Fromme'schen Zahlen nicht mit Bestimmtheit gefolgert werden kann. Herr Fromme theilt nichts mit über die Zuverlässigkeit seiner Angaben; bei der Kleinheit seiner Untersuchungskörper, die bis zu einem Gewichte von 2,7 *g* herabgehen, wird man aber eine Unsicherheit bis zu 5 Einheiten der dritten Decimale annehmen können, die bei den Dichtebestimmungen mittelst des Pyknometers vielleicht noch grösser sein dürfte. Unter dieser Annahme bleiben die Schwankungen bei den Stäbchen *a* (und nahezu auch bei dem ungehärteten Stäbchen *e*) innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler; bei Stäbchen *b* sind sie zu unregelmässig, um auf eine Gesetzmässigkeit der Dichtevertheilung schliessen zu lassen; bleiben also nur die Stäbchen *c* und *d*, die allerdings — mit Schwankungen — eine Dichteabnahme von aussen nach innen ergeben. Aus zwei einzelnen Beobachtungsreihen aber, die mit zwei anderen, gleichberechtigten nicht im Einklange stehen, kann kein sicherer Schluss gezogen werden.

Was meine eigenen Beobachtungen anbetrifft, die allerdings sowohl in Bezug auf die Zahl und die Mannigfaltigkeit der Untersuchungsobjecte noch weitgehender Ergänzung bedürfen (anschliessende Untersuchungen über Gussstahl, welchen das Entgegenkommen des Krupp'schen Stahlwerkes zur Verfügung stellte, hoffe ich bald nachzutragen), als auch in Bezug auf

1) C. Fromme, Wied. Ann. 22. p. 371. 1884.

die Ausführung vielleicht ein öfteres Abätzen dünnerer Schichten wünschenswerth erscheinen lassen, so ergeben dieselben keine wesentliche Aenderung der Dichtevertheilung durch die Härtung, insbesondere zeigen sie mit Sicherheit, dass eine Dichteabnahme in der Richtung von aussen nach innen in den gehärteten Stücken nicht vorhanden war. Das gleiche Verhalten konnte ich auch in Bezug auf die Härte constatiren, indem ich die abgeätzten Stücke jedesmal mit der Feile prüfte. Um dieses Resultat noch sicherer zu stellen, liess ich mir zwei gehärtete Stücke des Walzstahls Nr. 2 mit dem Schmirgeldraht quer durchschneiden und die Schnittflächen sowohl wie die Oberflächen sorgfältig poliren; es ergab sich dann beim Prüfen mit Stahlspitzen verschiedener Härtegrade an allen Stellen die gleiche Härte. Möglich bleibt es immerhin, dass bei Hartstahlkörpern von grösseren Dimensionen die mittleren Theile sich weniger hart erweisen können als die Oberfläche, doch dürfte dann diese Ungleichmässigkeit in dem ungleichmässigen Glühen des Körpers begründet sein.

Die drei nothwendigen Consequenzen der mechanischen Erklärung der Härtung: 1) Vergrösserung des Volumens, also Verminderung der mittleren Dichte, 2) Abnahme der Dichte und 3) Abnahme der Härte in der Richtung von aussen nach innen, sind also durch die hierüber angestellten Beobachtungen in der Mehrheit nicht bestätigt worden. Die erste dieser Folgerungen dürfte allerdings nur für sehr wenige Stahlsorten nicht zutreffen, dagegen scheint die zweite durch die bis jetzt vorliegenden Beobachtungen in einzelnen Fällen entschieden widerlegt und im allgemeinen wenigstens sehr zweifelhaft gemacht zu sein; ebenso hat sich die dritte Folgerung, die Abnahme der Härte von aussen nach innen, bisher nicht bestätigt. Demnach dürfte jene alte Auffassung vom Wesen der Härtung, die sich noch in vielen Lehrbüchern ausgesprochen findet, kaum mehr haltbar erscheinen, vielmehr die andere Ansicht den Vorzug verdienen, welche das massgebende Moment des Processes in einer chemischen Veränderung des Stahles, nämlich in einer vermehrten Bindung von Kohlenstoff sucht. Dass eine derartige Veränderung in der That vorliegt, ist schon durch ältere Versuche von Caron bewiesen, nach welchen

Hartstahl bei der Behandlung mit Säuren einen viel geringeren Kohlerückstand zeigt als Stahl im ausgeglühten Zustande.

4. Einfluss der Dichteschwankungen auf die Berechnung von Trägheitsmomenten.

Die Kenntniss der Dichtevertheilung ist von besonderer Wichtigkeit für die genaue Berechnung des Trägheitsmomentes gegebener Körper in Bezug auf gegebene Axen. Da diese Berechnung in praxi stets unter der Voraussetzung eines homogenen Körpers ausgeführt wird, so wird der berechnete Werth wegen der thatsächlich vorhandenen Inhomogenität immer mit einem Fehler behaftet sein. Es fragt sich, wie gross dieser Fehler sein kann, wenn die mittlere Dichte und die grösste Abweichung von derselben gegeben sind.

Ist $\Delta\varrho$ die Abweichung der Dichtigkeit von ihrem Mittelwerthe ϱ, so beträgt der Fehler der berechneten Trägheitsmomente in bekannter Bezeichnung:

$$k = \int \Delta\varrho\,(x^2 + y^2)\,dx\,dy\,dz$$

$\Delta\varrho$ unterliegt den Bedingungen:

$$abs\ |\ \Delta\varrho\ | \leqq \varepsilon \text{ und } \int \Delta\varrho\,dx\,dy\,dz = o,$$

wo ε die grösste vorkommende Abweichung der Dichtigkeit bedeutet.

Legt man also um die z-Axe, auf welche das Trägheitsmoment bezogen ist, einen Cylinder, dessen Radius so bestimmt ist, dass innerhalb desselben ein gleicher Volumentheil des gegebenen Körpers liegt wie ausserhalb, so tritt das Maximum des Fehlerintegrales unter den gegebenen Bedingungen dann ein, wenn wir der ausserhalb befindlichen Masse überall die Dichte $\varrho + \varepsilon$, der innerhalb befindlichen überall die Dichte $\varrho - \varepsilon$ beilegen (oder auch umgekehrt).

Die weitere Behandlung des Gegenstandes ergibt für die gebräuchlichen Körperformen den relativen Fehler k_{max}/K_0 des berechneten Trägheitsmomentes von folgenden Beträgen.

1. Gerade Linie (Dünner Stab.)

$$\frac{k_{max}}{K_0} = 0{,}75\,\frac{\varepsilon}{\varrho}$$

2. Rechtwinkliges Parallelepiped. Die Längen der Kanten seien a, b und c; das Trägheitsmoment sei bezogen auf eine durch den Mittelpunkt gehende, zur Kante c parallele Axe. Es ist, wenn a gross ist gegen b:

$$\frac{k_{max}}{K_0} = 0,75 \frac{\varepsilon}{\varrho} \frac{a^2}{a^2 + b^2}$$

3. Kreiscylinder. a. Das Trägheitsmoment sei bezogen auf die Axe des Cylinders. Man erhält:

$$\frac{k_{max}}{K_0} = 0,5 \frac{\varepsilon}{\varrho}.$$

b. Geht die Rotationsaxe durch den Mittelpunkt des Cylinders senkrecht zur Cylinderaxe, so wird, wenn l die Länge, r den Halbmesser bedeutet, und l gross ist gegen r:

$$\frac{k_{max}}{K_0} = 0,75 \frac{\varepsilon}{\varrho} \frac{l^2}{l^2 + 3r^2}$$

4. Hohler Kreiscylinder (Ring). Diese Körperform ist von besonderer Bedeutung, da sie vielfach zur Bestimmung von Trägheitsmomenten nach der Belastungsmethode verwendet wird.

Der innere Halbmesser sei r_0, der äussere r_1, die Höhe h. Das Trägheitsmoment sei auf die Axe des Ringes bezogen. Dann ist:

$$\frac{k_{max}}{K_0} = 0,5 \frac{\varepsilon}{\varrho} \frac{r_1^2 - r_0^2}{r_1^2 + r_0^2}.$$

Die hier aufgestellten Formeln beziehen sich auf den Fall, dass die Dichtevertheilung im Körper nicht bekannt ist. Wir wollen an dem Beispiele einiger unserer Untersuchungskörper, für deren Dichtevertheilung die genauen Zahlenwerthe in den Tabellen des zweiten Capitels enthalten sind, eine Vorstellung davon zu gewinnen suchen, wie weit sich der Fehler, den man bei der Berechnung des Trägheitsmomentes aus der mittleren Dichte wirklich begehen wird, seinem theoretischen Maximalwerthe annähert.

Als erstes Beispiel nehmen wir die Scheibe I des Messingcylinders Nr. 5 (Tab. 6). Der Radius der Scheibe betrug 1,9 cm, die Masse 101,855 g, die grösste Abweichung von der mittleren Dichte 2,1 Proc. Demnach wird nach obigen Formeln: $k_{max}/K_0 = 0,010$.

Berechnen wir nun das Trägheitsmoment aus den in Tab. 6a verzeichneten Dichten der einzelnen concentrischen Schichten, indem wir zunächst aus der Gesammtmasse, dem Radius und der mittleren Dichte die genaue Höhe der Scheibe, und hierauf das Trägheitsmoment jeder einzelnen Schicht aus den beiden Radien, der Höhe und der Dichte der Schicht bestimmen, so erhalten wir:

$$K = K_0 + k = 184{,}90\,[g\,cm^2]$$

während sich für K_0 aus der Gesammtmasse und dem Radius der Werth ergiebt:

$$K_0 = 183{,}85\,[g\,cm^2].$$

Nehmen wir an, dass der vorstehende Werth von K, der natürlich auch nur eine Annäherung darstellen wird, der richtige sei, so ist also der wirklich begangene Fehler:

$$\frac{k}{K_0} = 0{,}0057,$$

also etwa die Hälfte des theoretischen Maximalwerthes.

Als zweites Beispiel diene die Scheibe II des Messingcylinders Nr. 6 (Tab. 7). Der Radius der Scheibe beträgt hier 1,5 cm, die Masse 52,253 g, die grösste Abweichung von der mittleren Dichte ca. 3,5 Proc., sodass sich also ergiebt: $k_{max}/K_0 = 0{,}018$.

Aus der Gesammtmasse und dem Radius ergiebt sich:

$$K_0 = 58{,}785\,[g\,cm^2]$$

aus den Dichten und Radien der einzelnen concentrischen Schichten:

$$K = K_0 + k = 59{,}478\,[g\,cm^2],$$

sodas also der wirklich begangene Fehler hier den sehr grossen Werth erhält:

$$\frac{k}{K_0} = 0{,}012$$

oder etwa $^2/_3$ des theoretischen Maximalwerthes.

Als drittes Beispiel wollen wir endlich noch den Messingring Nr. 4 (Tab. 5) betrachten. Der äussere Radius betrug 4 cm, der innere Radius 3 cm, die Gesammtmasse 103,832 d, die grösste Abweichung von der mittleren Dichte 0,72 Proc. Demnach wird:

$$k_{max}/K_0 = 0{,}0010.$$

Aus den beiden Radien und der Gesammtmasse findet sich;

$$K_0 = 1297{,}9\,[g\,cm^2],$$

aus den Radien und Dichten der einzelnen Schichten folgt:

$$K = K_0 + k = 1298{,}2\,[g\,cm^2].$$

Es ist hier also der wirkliche Fehler:

$$\frac{k}{K_0} = 0{,}00023$$

oder etwa $\frac{1}{4}$ des theoretischen Maximalwerthes.

Man wird nach diesen Beispielen annehmen können, dass der bei der gewöhnlichen Berechnung des Trägheitsmomentes aus der mittleren Dichte begangene Fehler höchstens zwei Drittel des nach obigen Formeln berechneten theoretischen Maximalwerthes betragen wird. Immerhin wird der wirklich begangene Fehler bei so bedeutenden Dichteschwankungen, wie sie sich im Messing vorfinden, in vielen Fällen die zulässigen Grenzen überschreiten, sodass es rathsam erscheint, Körper, deren Trägheitsmoment man mit grösserer Genauigkeit berechnen will, z. B. die zur experimentellen Bestimmung des Trägheitsmomentes nach der Gauss'schen Methode dienenden Belastungskörper nicht aus Messing, sondern aus einem homogeneren Materiale, etwa Zink oder Kupfer, herzustellen.

Rückblick.

Gegossene Messingkörper zeigten übereinstimmend eine beträchtliche Abnahme der Dichte in der Richtung von aussen nach innen. Der Betrag der Aenderung erreichte in den meisten Fällen ca. 4 Proc., in einem Falle sogar mehr als 6 Proc. der mittleren Dichte. Die mechanische Bearbeitung macht die Körper homogener; so blieben die Dichteschwankungen in starkem Messingdraht und Messingblech unter dem Betrage von 1 Proc., während sie in dünneren Drähten und Blechen kaum die Grenze der Beobachtungsfehler überschritten.

Zinkguss erwies sich im hohen Grade homogen; ebenso zeigte Kupfer in fehlerfreien Gussstücken sowie im bearbeiteten Zustande nur geringe Dichteschwankungen (in Guss ca. 3 Prom., in Draht und Blech ca. 1,5 Prom. der mittleren Dichte).

Gusseisen ergab Dichteschwankungen bis nahe an 1 Proc. Die untersuchten Körper zeigten übereinstimmend eine Ab-

nahme der Dichte in der Richtung von unten nach oben. Der untersuchte Stahl, der eine starke mechanische Bearbeitung erfahren hatte, erwies sich als sehr homogen und erfuhr durch die Härtung keine wesentliche Aenderung der Dichtevertheilung.

Anhang.

Ueber einige Fehlerquellen der Wage.[1]

Bei der Ausführung der vorliegenden Arbeit gab mir die andauernde Beschäftigung mit der Wage Gelegenheit, einige theils regelmässige, theils zufällige Fehlerquellen dieses feinsten aller physikalischen Messinstrumente kennen zu lernen.

Der erste dieser störenden Einflüsse macht sich geltend, wenn man, wie bei specifischen Gewichtsbestimmungen, ein Gefäss mit Wasser oder einer anderen stark verdunstenden Flüssigkeit innerhalb des Wagegehäuses aufstellen muss. Die Verdunstung der Flüssigkeit erniedrigt die Temperatur der benachbarten Luftschichten und erzeugt dadurch im Wagegehäuse eine Luftströmung, welche diejenige Wagschale, über der die verdunstende Flüssigkeit sich befindet, herunterdrückt und mithin den Nullpunkt der Wage nach der anderen Seite hin verschiebt. Die Grösse dieser Verschiebung ist bei einer und derselben Wage natürlich abhängig von der Intensität der Verdunstung, also von der Temperatur und der Oberflächengrösse des Wassers und von der relativen Feuchtigkeit der Luft im Wagegehäuse. Sie belief sich nach meinen Beobachtungen bis auf Wägungsfehler von 0,4 mg.

Eine andere Fehlerquelle, die allerdings seltener auftreten wird, dann aber verhängnisvolle Wägungsfehler verursachen kann, besteht in der zufälligen Electrisirung von Theilen des Wagegehäuses. An der früher erwähnten Schickert'schen Wage, deren Gehäuse oben durch eine Glassplatte abgeschlossen ist, wurde diese bei einem gelegentlichen Abstäuben so stark electrisirt, dass sie die Reitergewichtchen von den Tragarmen ihrer Verschiebungsvorrichtung zum Herabfallen brachte. Eine weitere Verfolgung dieser zufälligen Beobachtung, zu der mich Herr Professor Kohlrausch veranlasste, ergab folgende Resultate.

1) Die folgenden Mittheilungen sind bereits veröffentlicht in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1885, p. 161—163. R. H.

Durch leichtes Reiben der oberen Seite der Deckplatte mit einem trockenen Leinentuche wurde der Nullpunkt der Wage um mehrere Theilstriche verschoben; geringeren Effect hatte eine leichte Reibung mit einem seidenen oder wollenen Tuche. Die durch starkes Reiben mit einem Leinentuche der einen Seite der Deckplatte zugeführte Ladung vermochte eine Belastung von 600 mg und selbst noch nach einer Zeit von zwei Stunden eine Belastung von 10 mg zu equilibriren. Schon ein leichtes Streichen mit dem Handrücken genügte, um eine Nullpunktsverschiebung von 0,4 Scalentheilen zu bewirken. Durch leichtes Reiben der Deckplatte mit dem Holzetui eines Gewichtssatzes wurde eine Nullpunktsverschiebung von 0,2 Scalentheilen, durch stärkeres Reiben eine solche von 0,6 Scalentheilen erzielt. Durch kräftiges Anblasen mit einem Blasebalg vermochte ich die Deckplatte nicht merklich zu electrisiren.

Die Entladung der Deckplatte geschah bei diesen Versuchen durch die Flamme eines Bunsenbrenners, wobei man natürlich so rasch verfahren muss, dass nicht etwa durch Wärmeeinflüsse Nullpunktsverschiebungen hervorgerufen werden. Die Entladung war auch bei dieser schnellen Operationsweise eine sehr vollständige.

Bei anderen, nicht mit einer Glasplatte gedeckten Wagen des Würzburger physikalischen Institutes wurde durch eine Reibung des Gehäuses keine wahrnehmbare Nullpunktsverschiebung hervorgerufen; auch eine sehr feine Bunge'sche Wage, die zwar mit Glas eingedeckt war, die aber sehr kurze Arme besass, und deren Deckplatte sich in grösserer Entfernung vom Wagebalken befand, verhielt sich unempfindlich gegen electrische Erregung der Deckplatte. Eine Reibung der vorderen oder seitlichen Glaswände endlich zeigte sich bei allen von mir untersuchten Wagen ohne merklichen Einfluss.

Ein durch electrische Erregung der Deckplatte verursachter Wägungsfehler wird sich zwar bei häufiger Controle des Nullpunkts, da die Ladung immer einige Zeit anhält, ebenfalls nachträglich durch eine Nullpunktsverschiebung verrathen; das Vorhandensein eines solchen Fehlers wird aber, da sich seine Grösse durchaus nicht abschätzen lässt, eine zeitraubende

Wiederholung der Wägung nach vorheriger Entladung der Deckplatte nöthig machen. Man wird deshalb gut thun, sich vor diesem störenden Einflusse ein für alle mal zu schützen, indem man etwa an der unteren Seite der Deckplatte ein passend abgeleitetes Gitter aus Stanniolstreifen anbringt.

Physikalisches Laboratorium der Universität Würzburg.

II. *Magnetische Untersuchungen; von G. Wiedemann.*

(Hierzu Taf. III Fig. 1—11.)

Bereits seit dem Jahre 1857 habe ich eine Reihe von Abhandlungen[1]) über die Beziehungen zwischen dem mechanischen und magnetischen Verhalten der Körper veröffentlicht und im Jahre 1877 eine in nahem Zusammenhang damit stehende Arbeit über die Torsion[2]) ausgeführt, worin ich daran anzuschliessende Beobachtungen über den Magnetismus in Aussicht stellte. Inzwischen sind von anderen Seiten Versuche auf demselben Gebiete angestellt worden, welche freilich theils nur Wiederholungen und Erweiterungen des Früheren in wenig veränderter Form waren, theils aber auch einen wesentlichen Fortschritt bezeichneten und gelegentlich auch zur Widerlegung der von mir aufgestellten Theorie dienen sollten. Es sei mir deshalb gestattet, dieselben hier kurz zu besprechen und daran einige eigene neue Versuche zu knüpfen.

§ 1.

Hr. Hughes[3]) hat die Veränderung der magnetischen Momente von Eisen und Stahl beim Tordiren u. s. w. unter

---

1) G. W., Verhandlungen der Baseler Naturf. Ges. **2.** p. 169 u. flgde. Pogg. Ann. **100.** p. 235. 1857; **103.** p. 161. 1858; **106.** p. 169. 1859; **117.** p. 195. 1862. Zusammengestellt in G. Wiedemann, Galvanismus (II. Aufl.) und Electricität (III. Aufl.).

2) G. W., Wied. Ann. **6.** p. 485. 1379.

3) Hughes, Proc. Roy. Soc. Lond. **31.** p. 525. 1889; **32.** 25, 213. 1881. Beibl. **5.** p. 538, 687. 1881.

verschiedenen Bedingungen, ähnlich wie bereits früher Wertheim und Matteucci mittelst der Ströme untersucht, welche in einer die magnetischen Körper umgebenden Spirale inducirt werden. Er hat dabei eine Reihe von Versuchen über das Verhalten von Eisendrähten, durch oder um welche ein Strom geleitet worden ist, beim Tordiren als neu mitgetheilt. In einer kurzen englisch publicirten Notiz[1]) hatte ich indess darauf aufmerksam gemacht, dass das Wesentliche derselben bereits in den Jahren 1858—1860 von mir selbst beobachtet worden war. Ungeachtet dieses Vorkommnisses hat Hr. Hughes in weiteren Abhandlungen[2]) nach einer durchaus nicht immer richtigen und vollständigen Citirung der früheren Arbeiten[3]) neben einigen, sich unmittelbar aus meinen Betrachtungen ergebenden Versuchen die von mir ausgeführte Theorie als neu reproducirt. Als von ihm ausgehend ist dann diese Theorie auch von anderer Seite angenommen worden.

Hr. Hughes leitet durch ein flaches Eisenband alternirende Ströme, umgibt die Mitte desselben mit einer Inductionsspirale und hört in einem damit verbundenen Telephon keine Töne; wie zu erwarten, da bei beiden Stromesrichtungen das Potential der transversal und circular gerichteten Molecularmagnete auf die Spirale Null ist. Tordirt er aber inzwischen das Eisenband, so stellen sich, wie ich ausführlich entwickelt habe[4]), die transversalen Molecularmagnete gegen die Axe des Bandes schräg und behalten diese Lage auch theilweise bei der Detorsion bei. Infolge dessen nehmen sie bei der Wirkung der alternirenden Ströme gegen die Spirale

1) G. W., Phil. Mag. (5) **12.** p. 223. 1881. Beibl. **5.** p. 689. 1881.

2) Hughes, Chem. News. **47.** p. 63. 1883. Nature. **28.** p. 159, 183. 1883; s. auch **29.** p. 459. 1884. Inst. of Mechan. Engineers. 1884. Proc. Roy. Soc. Lond. **35.** p. 19, 178. 1882; **36.** p. 405. 1884. Journ. of the Soc. of Telegr. Engineers. **12.** p. 374. 1883. Theory of Magnetism. Royal Inst. of Gr. Britain. Lecture. Febr. 29. 1884.

3) So wird u. a. die in dem Traité d'Électricité von A. de la Rive, (englisch, Abschnitt III, p. 317. 1853) angeführte Theorie der drehbaren Molecularmagnete auf ersteren bezogen; auf die viel frühere fundamentale Ableitung von W. Weber, Electrodyn. Maassbest. **3.** p. 557. 1846, wird nicht eingegangen. Meine Entwickelungen sind unrichtig dargestellt.

4) G. W., l. c.

verschieden geneigte Stellungen an, bei denen die Potentiale nicht mehr Null oder einander gleich sind. Das Telephon tönt. Dass beim plötzlichen Zurückfedern des tordirten Bandes die Molecularmagnete nach der entgegengesetzten Seite hinüberspringen könnnen, und dann die Inductionsströme entgegengesetzt laufen, ist von vornherein klar. Ebenso versteht es sich von selbst, dass die Molecüle des Eisenbandes durch Annähern eines Magnets von der Seite schräg, wenn auch nicht spriralig um die Axe, gestellt werden können und dabei ähnliche Erscheinungen, wie oben, resultiren müssen. Diese Verhältnisse folgen unmittelbar aus meinen früheren Deductionen.

Im Anschluss an diese Versuche stellt Hr. Hughes die Theorie auf, dass a) jedes Molecül der magnetischen Metalle ein unveränderlicher Molecularmagnet sei; dass b) dasselbe durch mechanische und magnetisch-electrische Kräfte um seine Axe gedreht werden könne; c) dass bei äusserer magnetischer Neutralität sich die Molecüle und ihre Polaritäten so ordnen, dass sie ihre gegenseitige Anziehung auf dem kürzesten Wege befriedigen und so einen vollkommenen Attractionskreis bilden; endlich d), dass, wenn Magnetismus auftritt, die Molecüle und ihre Polaritäten alle in einer symmetrischen Art in einer gegebenen Richtung gedreht werden, so dass bei der Drehung auf der einen Seite ein Nordpol, auf der anderen ein Südpol entstehe. Auch beim Auftreten von Magnetismus sei eine symmetrische Anordnung vorhanden, indess seien die Anziehungskreise nicht vollkommen, ausser durch einen beide Pole vereinenden Anker. Dazu nimmt Hr. Hughes noch e) eine Rigidität (Zähigkeit) an, welche die Molecüle nach Aufhören der wirkenden Kräfte in ihren Lagern festhält.

Alle diese Sätze sind längst bekannt. Sie stimmen, soweit sie richtig sind, mit den nach den früheren Weber'schen Berechnungen von mir ausgeführten völlig überein, wie dies auch der Berichterstatter über die Versuche des Hrn. Hughes in der electrotechnischen Zeitschrift, Hr. Professor G. Hoffmann, anerkennt.[1]) Nur in Bezug auf den Satz d) glaubt

1) G. Hoffmann, Electrotechn. Zeitschr. 4. p. 366. 1883.

er Hrn. Hughes eine Priorität zuertheilen zu können. Indess ist auch dies nicht richtig. Schon in meinem Galvanismus, zweite Auflage II (1), p. 373, § 327. 1871 habe ich deutlich ausgesprochen: Es ist von vornherein klar, dass man sich unendlich viele Anordnungen der Molecularmagnete in den Körpern denken kann, bei denen sie nicht nach aussen wirken. Liegen dieselben z. B. mit ihren ungleichnamigen Polen aneinander in Kreisen geordnet, oder sind ihre Pole überhaupt in jedem Raumelement nach allen Richtungen gerichtet, so wird dieses Verhalten eintreten. Die Behauptung des Hrn. Hughes, von mir wäre die Neutralität eine Stabes auf eine „heterogene“ (?) Anordnung der Molecüle bezogen worden, was von seiner Neutralitätstheorie völlig verschieden wäre, widerspricht somit den Thatsachen.

Uebrigens ist es unrichtig, dass die magnetische Neutralität nach aussen, sei es in einem frischen Stabe, sei es in einem, magnetisirenden Einflüssen unterworfenen, nur durch Bildung geschlossener Molecularringe im Sinne des Hrn. Hughes bedingt ist. Dies wäre nur bei vollkommen freier Drehbarkeit der Molecüle um ihre Schwerpunkte möglich. Da dieselben aber erfahrungsgemäss bei der Drehung einen (Reibungs-) Widerstand erleiden, so kann diese Anordnung immer nur annähernd erreicht werden, die Axen der Molecularmagnete müssen von der Axe eines solchen Ringes nach allen Seiten in gleicher Weise abweichen. Auch ist a priori gar kein Grund vorhanden, weshalb in einem absolut neutralen Magnet irgend eine Richtung bevorzugt sein sollte, sowohl für die Lage der einzelnen Molecularmagnete, als auch für die sich durch die gegenseitige Anziehung derselben annähernd bildenden Ringe. Der zweite Passus meines oben citirten Satzes ist also vollständig motivirt.

Dass endlich nach dem Satz d) des Hrn. Hughes auch bei sichtbarer Magnetisirung eine „symmetrische“ Drehung und Anordnung der Molecularmagnete auftritt, ist nur bei einer symmetrischen Gestalt der magnetisirten Körper und einer symmetrischen Vertheilung der magnetisirenden Kräfte richtig.

§ 2.

Den von mir im Jahre 1858 angestellten Versuch, dass ein Eisen- oder Stahlstab, welchen man während oder nach dem Durchleiten eines galvanischen Stromes tordirt, magnetisch wird, hat Sir W. Thomson[1]) durch die Annahme zu begründen versucht, dass sich die Fasern des Stabes bei der Torsion spiralig ordneten, und so auch der Strom darin spiralig verliefe. Indess erwähnt er selbst die Schwierigkeit, dass die Wirkung der Torsion bis zur Anwendung der stärksten durch den Draht geleiteten Ströme die gleiche Richtung hat, während die Aeolotropie sich nur für schwache Magnetisirung ergeben würde und auch der Wirkung der Aeolotropie auf die electrische Leitungsfähigkeit entgegengesetzt ist. Die obige Ansicht wird auch dadurch widerlegt, dass auch nach dem Oeffnen des durch den Draht geleiteten Stromes die durch denselben permanent transversal-circular magnetisirten Eisendrähte durch die Torsion eine dauernde axiale Magnetisirung erhalten. Auch das entgegengesetzte Verhalten des Nickels und Eisens (s. w. u.) spricht dagegen.[2]) Dass indess der erwähnte Einfluss secundär neben der Drehung der Molecularmagnete auftreten kann, ist wohl nicht zu bezweifeln.

§ 3.

Nach den Versuchen von Sir W. Thomson[3]) besteht ein Gegensatz zwischen dem Verhalten magnetischer Eisenstäbe einerseits, sowie magnetischer Nickel- und Cobaltstäbe andererseits bei Einwirkung longitudinaler Zugkräfte. Während der temporäre Magnetismus der ersteren bei der Belastung unterhalb eines gewissen kritischen Werthes der magnetischen Kraft zunimmt, oberhalb desselben abnimmt, steigt der temporäre Magnetismus des Nickels und Cobalts unterhalb und

1) Sir W. Thomson, Proc. Roy. Soc. Lond. **17.** p. 442. 1878.

2) Vgl. auch den Vorschlag von Ewing zu einem Versuch hierüber Phil. Mag. (5) **13.** p. 423. 1882. Beibl. **6.** p. 809. 1882.

3) Sir W. Thomson, Proc. Roy. Soc. **23.** p. 445, 473. 1875; **27.** p. 442. 1878. Phil. Trans. **166.** (2) p. 693. 1877 Beibl. **2.** p. 362. 607. 1878.

sinkt oberhalb einer anderen (viel grösseren) kritischen magnetisirenden Kraft.

In reciproker Weise folgt aus den Versuchen von Barret[1]), dass, während sich nach Joule[2]) Eisenstangen bei der Magnetisirung verlängern, Nickelstangen sich im Gegentheil verkürzen. Cobalt soll eine Ausnahme machen und sich wie Eisen verhalten. Bei letzteren Versuchen sind freilich die rein mechanisch-electromagnetischen Einwirkungen der Magnetisirungsspirale auf den in ihr magnetisirten Stab nicht ausgeschlossen.

Ganz übereinstimmend hiermit hat Hr. Knott[3]) beobachtet, dass sich ein longitudinal magnetisirter Nickelstab beim Durchleiten eines Stromes in entgegengesetzter Richtung tordirt, wie nach meinen früheren Versuchen ein in gleicher Weise behandelter Eisenstab.

Schon früher hatten Maxwell[4]) und Hr. Chrystal[5]) diese Torsion beim Eisen auf die oben erwähnte Verlängerung desselben durch die Magnetisirung zurückzuführen versucht. Die gleichzeitig longitudinal und transversal, also infolgedessen in schräger spiraliger Richtung magnetisirten Drähte sollten sich in letzterer Richtung verlängern und somit in dem dadurch bestimmten Sinne tordiren. Beim Nickel würde, da an Stelle der Verlängerung durch die Magnetisirung eine Verkürzung tritt, die Torsion, wie auch beobachtet, in entgegengesetztem Sinne erfolgen. — Ich selbst hatte schon bei bei meinen ersten Versuchen im Jahre 1858 diese, zunächst bei Eisendrähten beobachtete Erscheinung auf die schräge spiralige Stellung zurückzuführen versucht, welche die Molecüle infolge der beiden gegeneinander normalen Magnetisirungen erhalten, und die secundär von einer Verschiebung der Längsfasern und Querschnitte der Drähte aneinander begleitet ist, von denen beim Eisen die erstere überwiegt.

1) Barret, Phil. Mag. (4) **47.** p. 51. 1874. Beibl. **7.** p. 201. 1883.

2) Joule, Phil. Mag. **30.** p. 76, 225. 1847.

3) Knott, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1882/83. p. 225; Beibl. **8.** p. 399. 1884.

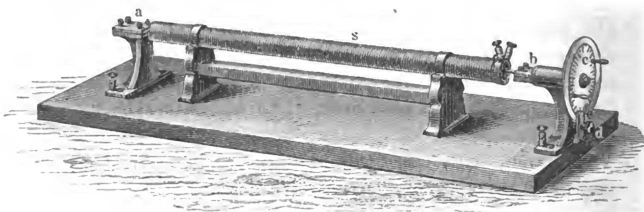
4) Maxwell, Electricity and Magnetism. 2 edit. **2.** p. 86.

5) Chrystal, Magnetism. Encyclop. Metropol. p. 270.

Es scheint mir, dass man diese Erklärung, welche mit dem Verhalten longitudinal magnetisirter und darauf tordirter Drähte übereinstimmt, nicht ohne weiteres verlassen und die erwähnten Erscheinungen als rein secundäre Resultate der sehr complicirten Vorgänge bei der Dehnung ausgeben sollte, ohne die Fundamente, worauf jene Erklärung beruht, nach allen Seiten gründlich geprüft zu haben.

Als Hauptbeweis für meine Annahme hatte ich das den obigen Erfahrungen völlig coordinirte Phänomen herbeigezogen, dass sich ein durch einen hindurchgeleiteten Strom äquatorial, sei es temporär oder auch permanent magnetisirter Draht, bei der Torsion longitudinal magnetisirt.

Diese Versuche habe ich nunmehr auch auf Nickeldrähte ausgedehnt. Sie wurden wesentlich in der gleichen Art ausgeführt, wie die früheren. Zwischen einer festgeschraubten *a* und einer ihr conaxialen, in einem Lager drehbaren, mit einem Theilkreis versehenen Messingklemme *b* wurde der 52 cm



lange, 2 mm dicke Draht ausgespannt und so in ostwestlicher Richtung in horizontaler Lage vor einem in einer dicken Kupferhülse schwebenden magnetischen Stahlspiegel, mit der festen Klemme in etwa 20 cm Abstand von letzterem, aufgestellt. Dieser Klemme wurde der Strom einer Bunsen'schen Batterie in möglichst axialer Richtung durch lange Drähte zugeführt, welche zuerst in der Richtung des Drahtes axial verliefen, dann in weitem Bogen zusammengehend und umeinander gewunden zu den Polen der Säule gingen. Die Ablenkungen des Magnetspiegels wurden mittelst eines Fernrohres an einer 1 m entfernten Scala abge-

lesen. Um auch während des Durchleitens des Stromes sowohl die Intensität desselben, wie auch die temporären Momente der Drähte bestimmen zu können, wurde von dem Spiegel ein ihm conaxialer, unten durchschnittener Drahtring (Fig. 1) von 7 cm Durchmesser an einer an seiner untersten Stelle befestigten, ebendaselbst durchbrochenen horizontalen Messingaxe drehbar in verticaler Lage aufgestellt. Die beiden Hälften der Axe trugen Kupferscheiben, welche in Quecksilbernäpfe tauchten. Zuerst wurde in dem Torsionsapparate ein Messingdraht aufgespannt, der Strom durch letzteren und mittelst der Quecksilbernäpfe in geeigneter Richtung durch den Drahtring geleitet und letzterer in axialer Richtung so lange vor dem Stahlspiegel verschoben, bis derselbe keine Ablenkung zeigte. Eine solche erschien auch nicht bei der Torsion des Drahtes. Wurde dann der Drahtring um seine Axe in die horizontale Lage gedreht, so entsprach die Ablenkung des Spiegels der Stromintensität. Bei Anwendung von Eisen- und Nickeldrähten ergab die Ablenkung in der verticalen Lage des Drahtringes ihr temporäres Moment, in der horizontalen dasselbe vermehrt um eine der Stromintensität proportionale Grösse.

Bei diesen oft wiederholten Versuchen ergaben sich auf das Deutlichste die folgenden Resultate:

Durchfliesst der Strom einen Eisendraht von der drehbaren zur festen Klemme, und wird erstere, in der Richtung von der drehbaren zur festen Klemme gesehen, entgegen der Richtung des Uhrzeigers gedreht, so erhält der Eisendraht einen (bezeichneten) Nordpol an der festen Klemme, bei entgegengesetzter Drehung der Klemme einen Südpol. Die entgegengesetzten Polaritäten erhält der Draht bei diesem Verfahren bei umgekehrter Stromesrichtung. Es bestätigen sich somit die früheren Resultate. Dasselbe ergibt sich nach dem Oeffnen des Stromes.

Wird aber statt des Eisendrahtes ein Nickeldraht verwendet, so sind die Resultate die umgekehrten. Fliesst der Strom von der drehbaren zur festen Klemme, und wird die erstere entgegen der Richtung des Uhrzeigers gedreht, so erhält der Draht an der festen Klemme einen Südpol und

umgekehrt bei entgegengesetzter Drehung einen Nordpol. Dies zeigt sich auch hier noch nach dem Oeffnen des hindurchgeleiteten Stromes.

Dieselben Resultate ergeben sich auch innerhalb gewisser Grenzen bei wiederholtem Tordiren nach entgegengesetzten Richtungen. Die Ablenkungen des Magnetspiegels betragen bei Torsionen von $\pm 60^0$ bei etwa 2 mm dicken Drähten weit über 50 oder 100 Scalentheile, sodass über die Ergebnisse kein Zweifel obwalten kann. Die Versuche lassen sich sogar mit einer gewöhnlichen Magnetnadel anstellen, welche man an Stelle des Stahlspiegels setzt. — Bei dünneren Drähten sind die Wirkungen kleiner.

Würde die Torsion allein nur wie eine Dehnung der Drähte wirken, so wäre überhaupt nicht abzusehen, wie sie eine longitudinale Magnetisirung der äquatorial magnetisirten Drähte bewirken könnte. Nehmen wir ferner an, dass sich dabei die Fasern der Drähte schräg stellen, die Molecüle in ihnen aber gegen ihre Axen ihre Lagen beibehielten, so würde in allen Fällen, wenn der Strom von der drehbaren zur festen Klemme fliesst, und erstere entgegen der Richtung des Uhrzeigers gedreht wird, der Draht an der festen Klemme einen Südpol erhalten, gleichviel ob er aus Eisen oder Nickel bestände. Die Dehnung der Fasern könnte dabei unter der kritischen Magnetisirung eine Zunahme dieser Polarisirung beim Eisen, eine Abnahme beim Nickel, nicht aber eine Umkehrung derselben bewirken.

Eine alleinige Verschiebung der Querschnitte ohne eine dabei erfolgende Drehung der Molecüle würde dem Draht gar keinen longitudinalen Magnetismus ertheilen, und daran könnte auch die Längsdehnung nichts ändern.

Danach muss unbedingt primär bei der Torsion eine entgegengetzte Drehung der Molecüle beim Eisen, als beim Nickel erfolgen. Ich habe nun schon früher diese Drehungen auf die soeben angegebenen nebeneinander hergehenden Erscheinungen zurückgeführt, auf die Verschiebung der Längsfasern und die der Querschnitte der tordirten Drähte aneinander, wodurch die nebeneinander liegenden Molecüle infolge der Reibung der Massen derselben aneinander gedreht

werden, und zwar durch beide Verschiebungen in entgegengesetzter Richtung. Beim Eisen überwiegt die Reibung der Längsfasern, beim Nickel die der Querschnitte.

Diese verschiedene Drehung der Molecüle muss man selbstverständlich auch, wie ich es versucht habe, zur Erklärung der reciproken Phänomene herbeiziehen. Werden die Molecüle mit ihren Axen durch einen herum- und hindurchgeleiteten Draht schräg gestellt, so müssen die Fasern und Querschnitte derselben ihren Drehungen gerade umgekehrt folgen, wie die Molecüle den Verschiebungen der Fasern und Querschnitte bei der Torsion, und ganz entsprechend muss sich auch hier das Nickel dem Eisen entgegengesetzt verhalten. Die Veränderung der Länge der Fasern kann dabei nur einen die Phänomene quantitativ ändernden, secundären Einfluss ausüben.

Hiernach dürften die von mir beobachteten Erscheinungen doch nicht ohne alles Weitere als secundäre Phänomene auf die Resultate der Herren Joule und Sir W. Thomson zurückzuführen sein.

§ 4.

Wenn somit die Aenderungen der magnetischen Momente bei der Torsion einen Schluss auf die Drehung der Molecüle dabei zulassen, so erschien es von Interesse, auf diesem Wege die Vorgänge bei den ersteren noch weiter zu verfolgen; namentlich zunächst bei wiederholten Torsionen und Detorsionen eines Drahtes innerhalb gewisser Grenzen.

Die Versuche hierüber wurden mit demselben Apparate und in gleicher Weise ausgeführt, wie die p. 382 beschriebenen. Verschiedene, theils durch herumgeleitete Ströme temporär oder permanent longitudinal, theils durch hindurchgeleitete Ströme temporär oder permanent transversal-circular magnetisirte Drähte wurden um eine bestimmte Anzahl Grade vor und zurückgedrillt und ihre Momente aus den Ablenkungen des vor ihnen hängenden Stahlspiegels bestimmt. Die Ablenkungen durch die magnetisirenden Ströme waren dabei wie oben compensirt. Durch wiederholte Hebungen und Senkungen des Compensationsringes konnte die Constanz

derselben während der Versuche über die temporäre Magnetisirung controlirt werden. Für jede Versuchsreihe wurde ein neuer Draht verwendet.

In den folgenden Tabellen sind, um die Zahlenangaben nicht zu sehr zu häufen, nur die Ergebnisse bei der ersten, zweiten, dritten und *n*ten Torsion und Detorsion nach so häufigen Hin- und Herdrillungen der Drähte angegeben, dass bei Widerholung der Versuche die gleichen Werthe resultirten. t bezeichnet den Torsionswinkel, m_t das temporäre, m_p das permanente Moment.

1. Weicher Eisendraht: 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom temporär longitudinal magnetisirt.

A.

	m_t					m_t			
t	1.	2.	3.	n	t	1.	2.	3	n
0°	362,5	354,5	354,1	357,7	180	353	357,2	358	362,5
30	367	364	364	366,3	150	361	369,5	370,5	374
60	358,5	376	376	378,6	120	376	379,5	380	384
90	346	381	383	384,8	90	375	378	378	381
120	343	374	375	378,8	60	367,5	370	370,5	372
150	343	363,2	364	368,1	30	360,5	361	360,5	363,6
180	343	355	355	360	0	354,5	354,5	355	358
210	343	348,5	348,2	353					

B. Ein gleicher Eisendraht durch einen möglichst schwachen Strom magnetisirt.

t	1.	n	t	1.	n
0°	116	161,8	180°	148	166,5
30	155	169	150	162,5	178
60	147	184,4	120	189,5	201
90	140,3	197	90	180,5	191
120	140,7	189	60	170	177
150	140,2	174	30	163,2	167,5
180	140,5	166	0	159	162,3
210	140,6				

C. Ein gleicher Eisendraht durch einen möglichst starken Strom magnetisirt.

t	1.	n	t	1.	n
0°	385,5	382,5	180°	380,5	381,4
30	387,5	386	150	384,4	385
60	384,7	388,5	120	385,8	387,5
90	381	388	90	386	387,8
120	378,5	386	60	385	385,4
150	377	383	30	384	384
180	376,7	380,4	0	383	382,4
210	376,7	378			

3. Ein 3 mm dicker Eisendraht ebenso magnetisirt.

t	0°	30°	58°	60°	90°	120°	150°	180°	210°
n	272	292	307	308	311	298	285	276	267

t	180°	150°	133°	120°	90°	60°	30°	0°
0	276	292	299	303	302,5	296,1	289	282

Die Grade 58 und 133 entsprechen den mechanischen Gleichgewichtslagen nach Aufhebung der tordirenden Kräfte bei auf- und absteigender Torsion.

2. Weicher Eisendraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom permanent longitudinal magnetisirt.

	m_p				m_p		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	298	68,2	42	180°	147	82,6	48
30	213	70	42,6	150	145	84	48,1
60	172	73	43,1	120	125,6	88,5	45
90	153,6	89,2	44,4	90	94	70	47
120	152,2	93	51,3	60	78	62,5	47
150	147,7	88	50,8	30	72	58	42,5
180	145,8	84	48,5	0	68,2	55,6	42
210	145	81,3	48,2				

3. Weicher Nickeldraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom temporär longitudinal magnetisirt.

	m_t				m_t		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	63,4	88,4	89,4	180°	79,6	80,4	83,2
30	80,6	80,4	83,2	150	74,4	75,4	77,2
60	86,2	76,6	77,4	120	79,9	81,2	82,2
90	87,4	83,6	83,0	90	83,6	84,4	86,2
120	87,4	87,4	87,2	60	86,4	87,0	88,4
150	87,6	88,4	89,4	30	87,4	88,4	89,2
180	87,7	88,7	89,7	0	88,4	88,6	89,3
210	87,9	88,6	89,7				

4. Weicher Nickeldraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom permanent longitudinal magnetisirt.

	m_p				m_p		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	41	−16	13	180°	54	38,5	−17
30	42	−12,8	11,6	150	38	27,5	−13
60	54	− 3,3	7,3	120	18,2	13	− 5,6
90	60	+11,2	− 3	90	4	0	+ 2,8
120	62	24,2	−11	60	− 5,3	− 9	+ 8
150	63	34,4	−14,8	30	−12	−15	+11,2
180	63	40,7	−18	0	−16	−19	+13
210	63	43,4	−18,2				

5. Weicher Eisendraht, 2 mm dick, durch einen hindurchgeleiteten Strom temporär transversal magnetisirt.

	m_t				m_t		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	0	−121	−118,8	180°	90	100	106,2
30	48	−121	−118,4	150	68	81	86,3
60	83	− 88	− 92	120	− 20,2	− 2,2	+ 2
90	89,6	+ 36	+ 24	90	− 92	− 87	− 84,5
120	90,8	88,6	90,6	60	−114	−113	−112
150	90,5	100,3	106	30	−119,8	−119,4	−118,2
180	90,5	101	107,5	0	−121	−120	−118
210	90,5	99,5	105,2				

6. Weicher Eisendraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom permanent transversal magnetisirt.

	m_p				m_p		
t	1	2.	n	t	1.	2.	n
0°	0	− 5,2	8,5	180°	94	52,6	30,8
30	100,5	− 5	9	150	88,2	49,5	28,8
60	101	0	10,2	120	40,3	29	20
90	96,5	34	18	90	7,2	11,2	14,6
120	95	52,3	29,8	60	−1,5	4	11
150	94,1	54,5	31,8	30	−4,6	1,5	9,5
180	93,8	53	31,5	0	−5,2	0	8,2
210	93	52,5	31				

7. Weicher Nickeldraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom temporär transversal magnetisirt.

	m_t				m_t		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	0	+86,3	+86,1	180°	−69,8	−72	−75
30	−76	+70	+73,5	150	− 6,5	− 9	−19
60	−84,2	−29,8	− 6	120	+50	+52	+54
90	−85,2	−76,5	−68	90	+72	+73	+75,6
120	−85	−85,2	−84	60	+80,8	+81,6	+83
150	−85	−87	−87,8	30	+84,6	+85	+86
180	−85	−87	−88,8	0	+86,3	+86,2	+86
210	−84,6	−86,2	−87,8				

8. Weicher Nickeldraht, 2 mm dick, durch einen herumgeleiteten Strom permanent transversal magnetisirt.

	m_p				m_p		
t	1.	2.	n	t	1.	2.	n
0°	+ 0	+6	+0,6	180°	−17,5	+1	+3
30	−20	+5,5	+0,6	150	− 4,5	+3	+3
60	−24	+1,5	+0,6	120	+ 3	+4	+2,5
90	−22,8	0	+1	90	+ 4,5	+3,2	+1,5
120	−22,5	0	+3	60	+ 5,2	+3	+1
150	−22,5	0	+3,2	30	+ 6	+3,2	+1
180	−22	0	+3,5	0	+ 6	+3,2	+0,6
210	−22	0	+3,2				

Der Magnetismus des Nickeldrahtes hat sich nach wiederholtem Tordiren zu sehr vermindert, als dass die dabei erhaltenen Zahlen verwerthet werden könnten.

Die Resultate dieser Beobachtungen, zunächst nur für die letzte Torsion und Detorsion nach Erzielung des constanten Zustandes, sind auf Taf. III Fig. 2—9 in Curven verzeichnet, deren Abscissen die Torsionen, deren Ordinaten die entsprechenden magnetischen Momente angeben. Für den temporär magnetisirten weichen Eisenstab sind auch die mit I, II, III bezeichneten Curven für die erste bis dritte Torsion und Detorsion gezeichnet.

Der Anblick der Curven zeigt, dass, nachdem die Drähte durch wiederholte Deformationen accommodirt sind, die den aufsteigenden und absteigenden Torsionen zukommenden Curven des Magnetismus von der Minimal- und Maximaltorsion 0 und 210° an gerechnet einander nahezu symmetrisch sind.

Bei den temporär longitudinal magnetischen Eisendrähten sind bei letzteren Torsionen die Momente einander nahezu gleich; in gleichem Maasse steigen sie von denselben an bei der Torsion und Detorsion und fallen dann wieder bis zum Grenzpunkt. Dabei steigen die Curven schneller an, als sie abfallen. Das Maximum der temporären Momente wird vor der halben Torsion und Detorsion erreicht.

Bei den permanent longitudinal und temporär transversal magnetisirten Eisendrähten ist das Verhalten ein ähnliches, nur sind die Momente an beiden Grenzpunkten 0 und 210° voneinander verschieden. Von ihnen an gerechnet verlaufen aber wieder die Curven ganz analog. Wiederum ändern sich die Momente am Anfang der Torsion oder Detorsion schneller, als am Schluss derselben. Beim Nickel ändern sich die Momente gerade entgegengesetzt, sonst aber nach den gleichen Regeln, wie beim Eisen.

Wir können hieraus schliessen, dass durch die wiederholten Hin- und Herdrehungen die Molecüle innerhalb gegebener Grenzen in der Art beweglich werden, dass sie für sich bei gleichen Torsionen von den beiden Grenzpunkten an nahe gleiche Bewegungen machen. Bei den temporären longitudinalen Magnetisirungen sucht dabei der Zug der mag-

netisirenden Kraft die Molecüle mit ihren magnetischen Axen longitudinal zu richten; infolge dessen tritt ein Endzustand ein, bei dem sie an den Grenzpunkten gleich stark von der stärksten Longitudinalrichtung abweichen. Von vornherein sollte man vermuthen, dass sie in der Mitte zwischen denselben, also bei der halben Torsion und Detorsion, am stärksten longitudinal gerichtet wären, also der Draht das Maximum des longitudinalen Magnetismus zeigte. Die Abweichung hiervon ergibt, dass je beim Beginn der Torsion und der Detorsion die Molecüle schneller dem Zuge der wirkenden Kräfte folgen.

Dabei ist zu beachten, dass die permanenten Torsionen, in welche der Stab, von der temporären Torsion 0° oder 210° aus sich selbst überlassen, langsam übergeht, durchaus nicht mit den Torsionen übereinstimmen, bei denen er das Maximum des temporären Magnetismus zeigt; letztere liegen von jenen extremen Torsionen weiter ab, als die permanenten Torsionen.

Betrachtet man die Veränderungen des temporären Magnetismus bei der ersten Torsion, so zeigt sich jedesmal ein Anwachsen, dann ein Sinken desselben, offenbar indem die durch die jeweilige magnetisirende Kraft möglichst axial gestellten Molecularmagnete zuerst jener Kraft infolge der Erschütterungswirkung noch weiter folgen, dann aber von ihrer axialen Stellung in schrägere Stellungen übergeführt werden. Damit stimmt es, dass bei sehr starken temporären Magnetisirungen das erste Ansteigen durch die Erschütterung geringer ist, als bei kleineren, da im ersten Fall die Molecüle sich schon mehr in der axialen Lage befinden.

Bei der permanent longitudinalen Magnetisirung fällt die Richtkraft der äusseren magnetisirenden Kraft fort; abgesehen von ihrer gegenseitigen Wechselwirkung folgen die Molecüle nur den durch die Torsion bedingten Verschiebungen, welche somit deutlicher hervortreten, als bei den vorigen Versuchen. Dabei ist das Moment an den Grenzpunkten verschieden, also auch die Einstellung der Molecüle. Wiederum zeigt sich aber die schnellere Drehung der Molecüle beim Beginn jeder Deformation innerhalb der gegebenen Grenzen.

Aehnlich verhält es sich bei der temporären transversalen Magnetisirung, bei welcher die auf die Molecüle wirkende magnetische Richtkraft eine einseitige ist, und so die Momente an den Grenzpunkten nicht gleich sein können Dennoch bewahren auch hier die Drehungen der Molecüle bei auf- und absteigenden Torsionen den obenerwähnten Charakter.

Bei der permanenten transversalen Magnetisirung ergeben sich ähnliche Verhältnisse, wie bei der longitudinalen.

§ 5.

Ganz analog dem in § 4 erwähnten Verhalten in mechanischer und magnetischer Beziehung lässt sich nachweisen, dass, wenn ein Draht nach einer temporären Deformation, welche eventuell gleich Null sein kann, eine andere Deformation erfährt, wiederum die Molecüle die der ersten Deformation entsprechende Lage noch immer bis zu einem bestimmten Grade beibehalten.

Zur Anstellung dieser Versuche wurde ein Draht durch allmählich aufsteigende Kräfte 0, a, b temporär tordirt und hierbei ebenso wie bei absteigenden Kräften $b, a,$ 0 seine temporäre Torsion gemessen. Hierzu diente der bereits früher (l. c.) von mir benutzte Apparat. Nur war an dem an dem Torsionskreise angreifenden Faden $o\,q$ Fig. 10 unten ein mit einem Haken versehenes flaches Gewichtstück $\gamma\gamma_1$ geknüpft, mit welchem ein anderes in der Mitte durchbohrtes Gewicht $\beta\beta_1$ durch seitliche Fäden $\alpha\,\beta\,\gamma$ und $\alpha_1\,\beta_1\,\gamma_1$ verbunden war. Diese Fäden waren an einen horizontalen Draht $\delta\,\varepsilon$ angebunden, der an dem Rahmen einer in einem Schnurlauf $\zeta\,\vartheta$ laufenden beweglichen Rolle η angelöthet war. Das Ende ϑ des Schnurlaufes war an einen festen Haken angeknüpft, das Ende $\zeta\,\vartheta$ über eine feste Rolle zu der Kurbel z geführt. Wurde durch Drehen der letzteren die Rolle η allmählich gesenkt, so wirkte zuerst das Gewicht $\gamma\gamma_1$ an dem Torsionskreise, bis sich das Gewicht $\beta\,\beta_1$ auf dasselbe legte und so beide gemeinschaftlich den Draht tordirten. Die an die Gewichte angelötheten horizontalen Drähte $i\,k$ und $\lambda\,\mu$ schlugen an verticale Drähte $\nu\,\zeta$ und $\pi\,\varrho$ und verhinderten so die Drehung der Gewichte mit den sie tragenden Fäden. Bei dem Auf-

winden der Rolle η konnte man ebenso die den Gewichten $\beta\beta_1 + \gamma\gamma_1$ und die dem Gewichte $\gamma\gamma_1$ allein entsprechende Torsion bestimmen. Die Gewichte wurden stets ganz langsam gehoben und gesenkt, sodass sie ohne jeden Stoss zu wirken begannen. Vor der Ablesung wurde jedesmal so lange gewartet, bis sich nach dem Auflegen der Gewichte die temporäre Torsion nicht mehr merklich änderte. Das Gewicht $\gamma\gamma_1$ wog (1) 61,8 g, $\beta\beta_1 + \gamma\gamma_1$ (1) + (2) 125,9 g.

Die Torsionen wurden, wie früher, mittelst eines Fernrohres in einem Spiegel abgelesen, welcher an der unteren Klemme des zu tordirenden Drahtes befestigt war, und in welchem das Bild einer halbkreisförmigen, um den Draht als Axe aufgestellten Scala von 1 m Radius reflectirt wurde. Die folgenden Tabellen enthalten einige der erhaltenen Resultate. Die erste Columne gibt unter *G* die nacheinander tordirenden Gewichte, die folgenden geben die entsprechenden Torsionen bei wiederholter Wirkung derselben an. Die Versuche wurden so lange fortgesetzt, bis bei erneuter Einwirkung der Gewichte sich die Torsionen gleich blieben.

I. Messingdraht von 2 mm Dicke und 51,8 mm Länge, vor der Belastung mit dem spannenden Gewichte von 8350 g unter Belastung mit einem Gewichte von 8000 g ausgeglüht.

G	I	II	III	IV	V	VI
0	0	223,5	242,5	255,5	264,2	267,3
(1)	684,0	904,5	924,5	937,0	943,0	947,0
(1) + (2)	1691,7	1705,0	1706,7	1713,5	1714,0	1714,5
(1)	973,0	989,5	993,5	990,5	1000,5	1001,5

G	VII	VIII	IX	X	XI
0	269,5	273,0	273,0	275,0	281,0
(1)	949	950,5	952,0	953,5	957,2
(1) + (2)	1714,5	1714,5	1718,5	1719,5	1721,5
(1)	1002,5	1002,5	1005,0	1004,3	1000,5

Nach zehnmaliger Hebung und Senkung betrugen die Ablenkungen:

G	XXI	XXII
0	—	287,5
(1)	—	965,7
(1) + (2)	1717,8	—
(1)	1000,5	—

Ein während der Belastung mit den spannenden Gewichten ausgeglühter Messingdraht von gleicher Länge und Dicke gab folgende Werthe:

Torsion.

Tord. Gew.	I	II	III	IV	V
0	0	232,5	250,2	262,0	266,5
(1)	701,3	928,5	947,5	962,3	—
(1) + (2)	1711,5	1723,7	1732,5	1733,7	—
(1)	982,5	990,5	999,5	999,0	—

Nach 10, resp. 20 und 30maligem Senken und Heben der Gewichte betrugen die Ausschläge:

Tord. Gew.	XXV	XXXV	XXXVI
0	274,0	276,0	276,0
(1)	976,5	975,0	976,0
(1) + (2)	1731,5	1729,5	1729,5
(1)	996,7	999,5	997,0
0	274,5	276,0	276,0

Darauf wurde der Draht bei aufsteigender, sowie bei absteigender Belastung mit dem Gewichte (1) und auch bei Belastung mit den Gewichten (1) + (2) durch Klopfen mit einem flachen Brett, wobei er tönte, stark erschüttert. Die dabei erhaltenen Werthe sind in Klammern neben den vor den Erschütterungen beobachteten angegeben.

	XXXVII	XXXVIII
0	276,0	292,5
(1)	977,0 (984,5)	988,7
(1) + (2)	1738	1746,0 (1861,5)
(1)	1000,5 (1007,5)	1120,5
0	292,5	391,5

	XXXIX	XXXX
0	391,5	419,5
(1)	1092 (1095,5)	1121,5
(1) + (2)	1853,5 (1890,5*)	1880,5
(1)	1150,5	1145,5
0	419,5	420,5

*) sehr anhaltend und stark erschüttert.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die temporäre Torsion der Drähte durch das kleinere Gewicht nach der Wirkung des grösseren bei absteigender Belastung jedesmal grösser

ist, als bei aufsteigender Belastung vor der Wirkung desselben. Dieses Verhalten gilt nicht allein für den Accommodationszustand des Drahtes, sondern auch, nachdem er unter den obwaltenden Umständen einen permanenten Zustand erreicht hat, wobei eine Wiederholung des Versuchscyclus die gleichen Resultate wiedergibt. Auch nach starken Erschütterungen des Drahtes bleibt es unverändert.

Wir können hiernach annehmen, dass bei der Wirkung irgendwelcher tordirender Kräfte (welche auch Null sein können) die Molecüle den durch letztere bewirketen Deformationen gemäss verschoben werden und sich drehen, und nachher bei Wirkung anderer Kräfte aus ihren ersten Gleichgewichtslagen in andere Lagen gelangen, welche aber immer durch erstere bedingt sind. Sind also die Molecüle bei einer stärkeren Torsion bedeutend verschoben und gedreht, so behalten sie diese Verschiebung und Drehung auch bei Einwirkung einer schwächeren Kraft noch zum Theil bei; während umgekehrt beim Aufsteigen von einer schwächeren zu einer stärker tordirenden Kraft die letztere die mehr gegen die neutrale Lage gestellten Molecüle nicht so weit zu verschieben und zu drehen vermag.

Ein ähnliches Verhalten dürften die Drähte bei der Drehung zeigen, wie sich aus einem einzelnen Versuch von H. Tomlinson[1]) ergibt. Indess sind bei demselben die Unterschiede bei der Belastung und Entlastung nur klein.

§ 6.

Das Verhalten von Eisenstäben beim temporären Magnetisiren durch auf- und absteigende Kräfte ist diesen mechanischen Verhältnissen ganz analog. Die Herren Righi[2]), Fromme[3]) und Warburg[4]) haben gezeigt, wenn ein Eisen-

1) H. Tomlinson, Phil. Trans. Roy. Soc. London. 1883. pt. I. p. 10. (Exp. V.) Tomlinson hat bei seinen Versuchen die Gewichte durch Auflegen mit der Hand wirken lassen, ohne dabei Unregelmässigkeiten zu beobachten; bei der von mir bereits i. J. 1858 benutzten, oben erwähnten Methode scheint man mir indess vor Zufälligkeiten gesicherter zu sein.

2) Righi, Mem. di Bologna. 20. Mai 1880. Beibl. **5.** p. 62. 1881.

3) Fromme, Wied. Ann. **4.** p. 102. 1878; **13.** p. 318. 1881.

4) Warburg, Wied. Ann. **13.** p. 141. 1881.

stab nacheinander durch die magnetisirenden Kräfte a, b, c, b, a, wo $a<b<c$ ist, magnetisirt wird, dass bei der absteigender Magnetisirung das der Kraft b entsprechende temporäre Moment M_b' grösser ist, als das derselben Kraft entsprechende temporäre Moment M_b bei aufsteigender Magnetisirung. Hr. Warburg hat daraus in sinnreicher Weise das Verhalten der über Eisenplatten schwingenden Magnetnadeln abgeleitet.

Um zu untersuchen, ob diese Erscheinung nicht nur bei den ersten Auf- und Abmagnetisirungen der Stäbe eintritt, sondern auch, nachdem sie bei oftmaliger Wirkung der magnetisirenden Kräfte einen constanten Zustand angenommen haben, wurden die folgenden Versuche angestellt, bei denen weiche, frisch ausgeglühte Eisenstäbe durch herumgeleitete Ströme in der Weise magnetisirt wurden, dass die Intensität derselben ganz allmählich bis auf eine gewünschte Höhe gesteigert und wieder auf Null reducirt werden konnte, um so den Einfluss aller störenden Inductionsströme zu vermeiden.

Hierzu diente ein besonderes regulirbares Bunsen'sches Element (Fig. 11). Dasselbe bestand aus einem Porzellancylinder von 36 cm Höhe und 10 cm Weite, auf dessen Boden ein zweiter, dem ersten conaxialer, oberhalb geschlossener Porcellancylinder von 25 cm Höhe und 5 cm Weite aufgesetzt war. Derselbe trug einen am Boden glasirten porösen Thoncylinder von 10 cm Höhe und 5 cm Weite, in welchen ein mit einem Leitungsdraht versehener Bunsen'scher Kohlencylinder eingesetzt war. Der mit Salpetersäure gefüllte Thoncylinder war von einem 10 cm hohen und 9 cm weiten, amalgamirten Zinkcylinder umgeben, welcher mittelst angelötheter Blechstreifen an dem Rande des äusseren Porcellancylinders hing. Letzterer enthielt verdünnte Schwefelsäure. Ueber den Thoncylinder und den ihn tragenden inneren Porcellancylinder verschob sich ein sie eng umschliessendes, 40 cm langes Glasrohr, welches mittelst einer über Rollen laufenden Schnur, die an eine Welle geknüpft war, gehoben und gesenkt werden konnte. Gegen die Welle drückte ein durch ein Gewicht gespanntes Messingband, wodurch dieselbe und mit ihr der Glascylinder in jeder Lage festgestellt werden konnte.

So konnte der Strom von fast verschwindender Intensität bis zu einer genügenden Stärke gesteigert werden. — Selbstverständlich lässt sich dieses Element auch als Daniell'sches u. s. f. verwenden.[1])

Der Strom dieses Elementes wurde durch eine in der magnetischen Ostwestebene liegende horizontale Kupferdrahtspirale von 25 cm Länge, 2,7 cm innerem und 7 cm äusserem Durchmesser geleitet, welche in 50 cm Entfernung vor dem magnetischen Stahlspiegel der Spiegelbussole lag. Die durch denselben bewirkte Ablenkung wurde durch den vor dem Spiegel befindlichen, vertical gestellten kupfernen Drahtring compensirt. In der Spirale war ein weicher, frisch ausgeglühter Stab aus Gussstahl von 24 cm Länge und 1 cm Dicke befestigt, dessen Moment aus der Ablenkung des Spiegels folgte. Die entsprechende Intensität des Stromes wurde wie früher durch Hinunterklappen des Ringes bestimmt. — Um auch während der temporären Magnetisirung des Eisenstabes den Strom auf jede beliebige Stärke einstellen zu können, waren in einzelnen Fällen die Enden der Spirale mit den Quadrantenpaaren eines Mascart'schen Electrometers verbunden, dessen Nadel durch eine 100paarige Kupfer-Wasser-Zinksäule geladen war. Der Ausschlag desselben wurde mittelst eines Fernrohrs und einer 1 m von dem an ihm befestigten Spiegel entfernten Scala bestimmt.

Im Folgenden bedeutet E den Ausschlag der Electrometernadel, M das temporäre Moment des Magnets, J die durch das Senken des Drahtringes gemessene Stromintensität.

Bei einer ersten Versuchsreihe wurde der Eisenstab wiederholt durch Ströme magnetisirt, welche je bis zu einer bestimmten, am Electrometer gemessenen Maximalintensität anstiegen und dann bis auf Null reducirt wurden. Darauf wurde jedesmal nach völligem Oeffnen des Stromes ($E = 0$) das permanente Moment bestimmt. So ergab sich:

1) Inzwischen ist eine ähnliche Einrichtung von Stebbins, Centralbz. f. Opt. u. Mech. 4. p. 119. 1883; Beibl. 7. p. 474. 1883 angegeben worden.

1)	E	5	13	13	17	23	17	12,8	9,5	6	0
	M	55,5	—	61	157	379	323	278	231	177	99
2)	E	5,5	9	13,2	18	23,5	17,7	12,7	9	5,8	0
	M	146	184,6	230,2	291,3	381	323	269	228	184	109,5
3)	E	5,8	9	13	18	23,2	16,7	13	9	5,8	0
	M	155	190,6	234,5	301,2	381	309	270,5	228,2	185	113
4)	E	5,8	8,9	13	18	25	17,5	13	9	5,8	0
	M	159,2	190	236	296	394,2	322,2	272	229,8	187,5	116,2

und nach zehnmaligem Auf- und Niedermagnetisiren:

15)	E	5,8	9	13	17	23	16,5	13	9	5,8	0
	M	173	206	249,3	303	380,5	319	281,5	237,6	194,2	126,2

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde ein frischer Eisenstab wiederholt auf das gleiche temporäre Maximalmoment M_t magnetisirt, dann die Stromintensität auf Null vermindert und nach völligem Oeffnen das permanente Moment m abgelesen. So war:

	1.	2.	3.	4.	5.	10.
M_t	320	320	320	320	320	320
m	90	94	96	97	97,5	98,5

und nun bei der elften auf- und absteigenden Magnetisirung das temporäre Moment M:

J	14	20,7	27	34	42,5	52,2	62	71
M	137	157,5	176	200	226	258	294	317
J	60,8	45,5	36,7	27	21,3	15,8	14	
M	292,2	254,5	225,6	199	176	155,2	150	

Aus diesen Beobachtungen folgt, dass auch, nachdem ein Eisenstab nach wiederholten temporären Magnetisirungen, sei es auf ein gleiches temporäres Maximalmoment, sei es durch Ströme, welche je bis zu der gleichen Maximalintensität anwachsen, einen constanten Zustand angenommen hat, jedesmal bei absteigenden Kräften das einer bestimmten magnetisirenden Kraft entsprechende temporäre Moment grösser ist, als bei aufsteigenden Kräften.

Also auch hier herrscht eine vollkommene Analogie zu dem mechanischen Verhalten bei der Torsion durch auf- und absteigende tordirende Kräfte.

§ 7.

Mit der p. 386 u. flgde. angeführten, durch das magnetische Verhalten nachzuweisenden allmählichen Accommodation der Molecüle bei wiederholten Torsionen innerhalb gewisser Grenzen, wobei ihre Ablenkungen bei derselben Torsion Anfangs immer mehr wachsen, stimmt es, dass nach meinen früheren Versuchen [1]) die permanenten Torsionen eines Drahtes bei wiederholten temporären Drillungen desselben bis zu einer bestimmten Grenze, und ebenso auch bei wiederholter Einwirkung derselben tordirenden Kraft allmählich bis zu einem Maximum steigen. Dieses Verhalten zeigt deutlich, wie die einzelnen Molecüle in dem deformirten Drahte aus der der Nulllage entsprechenden Gleichgewichtslage erst allmählich in die der Deformation entsprechende übergeführt werden.

Dasselbe gilt auch bei der Wirkung der magnetischen, die Molecüle drehenden Kräfte. Auch hier wächst, wie die zweite Tabelle auf p. 397 zeigt, bei wiederholter temporärer Magnetisirung bis zu einer bestimmten Grenze das permanente Moment allmählich bis zu einem Maximum.

Ebenso erhält, wie die obigen Versuche lehren, ein Eisenstab erst nach wiederholter Einwirkung derselben magnetisirenden Kraft das Maximum des derselben entsprechenden permanenten Momentes.

Letzteres Verhalten hat bereits Quetelet [2]) bei wiederholtem Sreichen von Stahlnadeln mit einem Magnet, Herrmann und Scholz bei wiederholtem Anlegen an die Pole eines Stahlmagnets, Bouty [2]) und Fromme [2]) analog bei wiederholtem Einschieben von Stäben in eine von einem constanten Strome durchflossene Magnetisirungsspirale erhalten. [3]) Da bei diesem Verfahren indess die einzelnen Stellen der Stäbe nacheinander den verschiedenen starken magnetisirenden

1) G. W., Wied. Ann. 6. p. 495. 1879.

2) s. die Literatur in Wied. Elect. 3. p. 442 u. ff.

3) Nach derselben Methode habe ich früher eine Reihe von Sätzen über die Magnetisirung und Entmagnetisirung von Eisen- und Stahlstäben erhalten. Versuche nach der jetzt angewendeten Methode bei constanter Vertheilung der magnetisirenden Kräfte geben in qualitativer Beziehung die gleichen Resultate.

Kräften an den verschiedenen Stellen der Spirale ausgesetzt werden, so konnten beim Einschieben und Streichen bei den späteren Einwirkungen die an einer Stelle bereits gerichteten Molecüle der Stäbe der Einstellung der Molecüle an den anderen Stellen durch die Spirale zu Hülfe kommen und sich so die Steigerung der permanenten Momente erklären. Dass dies auch bei unveränderlicher Vertheilung der magnetisirenden Kräfte der Fall ist, folgt aus obigen Versuchen.

§ 8.

In unmittelbarer Beziehung zu diesen Erscheinungen steht das von Hrn. Cohn[1]) studirte thermoelectrische Verhalten gedehnter Drähte gegen ungedehnte, welches jedenfalls eins der feinsten Reagentien für Structuränderungen ist. Auch hierbei entsprechen bei der Spannung und Abspannung gleichen dehnenden Kräften verschiedene thermoelectromotorische Kräfte. Es dürfte keinem Zweifel unterliegen, und wird auch durch einige Versuche bestätigt, dass sich auch bei der Untersuchung des thermoelectrischen Verhaltens auf- und ab tordirter Drähte ähnliche Resultate ergeben; ebenso bei der Untersuchung desselben Verhaltens an Eisen- und Stahlstäben, welche durch auf- und absteigende magnetisirende Kräfte magnetisirt werden. Insofern die Torsion oder Detorsion auf die electrische Leitungsfähigkeit der Drähte einen Einfluss hat, muss auch die letztere Analogien zu dem magnetischen Verhalten ergeben. Soviel dürfte aber mit Sicherheit aus diesen Untersuchungen hervorgehen, wenn die Molecüle der Körper durch irgend eine mechanische oder magnetische Kraft aus ihren jeweiligen Gleichgewichtslagen verschoben oder gedreht werden, sowohl bevor als auch nachdem sich die Molecüle durch wiederholte Einwirkung der Kraft accommodirt haben, dass sie diese Verschiebung und Drehung stets zum Theil auch bei allmählicher Veränderung der Kraft beibehalten.

Dies zeigt sich in verschiedener Weise, so einmal, wenn die den Körper beeinflussende Kraft auf Null reducirt wird, in dem Verbleiben einer permanenten Verschiebung und

1) Cohn, Wied. Ann. 6. p. 385. 1879.

Drehung, sodann darin, dass zur Reduction einer permanenten Torsion oder Magnetisirung auf Null eine kleinere Kraft als zur Erzeugung derselben erforderlich ist. Ferner zeigt es sich auch, wenn ein Körper nach wiederholter Einwirkung auf- und absteigender Kräfte sich accommodirt hat und nun wiederholt denselben Kräften ausgesetzt wird, indem er dann jedesmal mehr oder weniger die Einstellung der Molecüle erkennen lässt, welche der grösseren oder kleineren Kraft entspricht, die der zuletzt wirkenden vorhergeht.

Da es bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse noch nicht möglich ist, diese Erscheinungen der elastischen Nachwirkung im weitesten Sinne des Wortes mit Hülfe geeigneter Hypothesen in mathematische Gesetze zu fassen, so dürfte die weitere experimentelle Erforschung dieses Gebietes angezeigt sein, wobei auch noch die Zeitdauer während oder nach der Einwirkung der Kräfte von wesentlicher Bedeutung ist. Gerade das eingehende Studium der magnetischen Eigenschaften der Körper, welche die Drehungen der Molecüle bis zu einem gewissen Grade erkennen lassen, scheint dafür besonders günstig zu sein.

§ 9.

Anders als das mechanische und magnetische Verhalten der Körper ist ihr Verhalten bei Temperaturänderungen. Ist ein Körper, sei er deformirt oder magnetisirt, durch wiederholte Erwärmungen und Abkühlungen accommodirt, sodass die Molecüle ihre endlichen mittleren Gleichgewichtszustände für jeden einzelnen Temperaturgrad angenommen haben, so entspricht bei auf- und absteigenden Temperaturen demselben Thermometergrad auch der gleiche mechanische, resp. magnetische Zustand. So zeigt ein Thermometer nach häufigen Temperaturwechseln, wenn die extremen Einstellungen dabei constant geworden sind, bei der gleichen Temperatur, sei es beim Erwärmen oder Abkühlen, dieselbe Einstellung; ebenso gibt ein Thermoelement (z. B. von Kupfer und Neusilber) dabei gleiche electromotorische Kräfte; ein Magnet besitzt dabei gleiche permanente Momente, wie auch directe Versuche zeigen. Der Unterschied ist eben der, dass bei

den mechanischen Deformationen und Magnetisirungen die Molecüle durch mechanische Verschiebungen und Drehungen in neue, mehr oder weniger stabile mechanische Gleichgewichtszustände übergeführt sind, aus denen sie direct durch neue mechanische Einflüsse verschoben werden, während durch die Erwärmung nur jedesmal die Weite der allseitig gerichteten Schwingungen der Molecüle um dieselbe Gleichgewichtslage verändert wird.

Die Hauptresultate der vorhergehenden Arbeit sind:

1) Die von Hrn. Hughes als neu aufgestellte Theorie des Magnetismus ist nur eine Wiederholung der viel älteren Theorie des Verfassers.

2) Die Wechselbeziehungen zwischen der Torsion und dem Magnetismus lassen sich, entsprechend den früheren Entwickelungen des Verfassers, auf eine Drehung der magnetischen Molecüle zurückführen, nicht aber, wie Maxwell und Hr. Chrystall aufstellten, allein durch eine Dehnung der tordirten Drähte und umgekehrt erklären.

3) Im Nickel sind die Drehungen der Molecüle bei der Torsion gerade entgegengesetzt den Drehungen derselben im Eisen.

4) Nach der Accommodation durch wiederholte Hin- und Herdrillungen innerhalb fester Grenzen sind bei temporär-magnetisirten Drähten die Magnetismen an diesen Grenzen einander fast gleich; bei temporär transversal-circular magnetisirten und permanent in der einen oder anderen Art magnetisirten von einander verschieden.

5) Dabei verändert sich bei der Torsion und Detorsion der Drähte von der einen oder der anderen Grenze ab das magnetische Moment in allen Fällen in fast gleicher Weise und zwar anfangs stärker, als bei weiterer Drillung, sodass das Maximum oder Minimum, bez. die mittlere Magnetisirung nicht in die Mitte zwischen beiden Grenzen fällt.

6) Letztere Werthe fallen auch nicht mit den permanenten Gleichgewichtslagen der Drähte nach Aufhebung der tordirenden Kräfte zusammen.

7) Beim Hin- und Hertordiren eines Drahtes durch bestimmte Kräfte innerhalb gewisser Grenzen ist nach der Accommodation die einer mittleren Kraft entsprechende temporäre Torsion bei aufsteigenden Kräften kleiner, als bei absteigenden.

8) Das analoge Verhalten zeigt sich nach den Herren Righi, Fromme, Warburg auch in Betreff des temporären Magnetismus bei auf- und absteigenden magnetisirenden Kräften. Es bleibt auch nach der völligen Accommodation der Molecüle bestehen.

9) Mit den ad 4 bis 8 erwähnten Resultaten stimmt im Allgemeinen das von Hrn. Cohn beobachtete thermoelectrische Verhalten abwechselnd gedehnter und entdehnter Drähte gegen unveränderte; ebenso auch das thermoelectrische Verhalten abwechselnd tordirter und detortirter Drähte, sowie auch die entsprechenden Aenderungen ihrer Leitungsfähigkeit.

10) Bei wiederholten temporären Torsionen bis zu einer bestimmten Grenze steigt die permanente Torsion eines Drahtes allmählich bis zu einem Maximum an. Ganz analog steigt bei wiederholten temporären Magnetisirungen bis zu derselben Stärke das permanente magnetische Moment bis zu einem Maximum an.

11) Hiernach erhalten die Molecüle erst nach wiederholten Drehungen und Verschiebungen innerhalb gewisser Grenzen, sei es bei Gestaltsveränderungen, sei es bei der Magnetisirung der Körper, ihre endlichen Gleichgewichtslagen. Sie folgen danach der Wirkung der jeweiligen Kräfte nicht sogleich vollständig. Wirkt nachher eine der ersten entgegengesetzt gerichtete Kraft, so geschieht das gleiche; man kann dabei immer noch den Einfluss des Zurückbleibens der Molecüle gegen die durch die erste Kraft bedingte Einstellung erkennen. Diese weiteren Analogien

zwischen den Gestaltsveränderungen und der Magnetisirung sprechen von Neuem für die mechanische Theorie der letzteren.

12) Anders verhalten sich die mechanisch deformirten oder magnetisirten Körper bei Temperaturänderungen, bei denen nach der Accommodation der Molecüle derartige Verhältnisse nicht mehr deutlich hervortreten.

Leipzig, December 1885.

III. *Ueber einen einfachen absoluten Strommesser für schwache electrische Ströme; von F. Kohlrausch.*

(Aus den Sitzungsber. d. Würzburger phys.-med. Ges. vom 25. Juli 1885.)

Für viele Zwecke der Praxis wird ein Strommesser verlangt, der die Bedingungen vereinigt, dass er einfach herzustellen und zu handhaben ist, dass er sich schnell ruhig einstellt und endlich, dass er auf die Dauer eine gewisse Unveränderlichkeit verbürgt. Auf eine besondere Feinheit der einzelnen Ablesung dagegen wird man, schon wegen der Stromschwankungen, bei vielen praktischen Zwecken kaum zu sehen brauchen. Es scheint mir, dass es an einem solchen Instrument für schwache Ströme z. B. für ärztliche Zwecke fehle, und ich will daher hier einen Apparat beschreiben, der vielleicht gute Dienste thun kann, wo eine Genauigkeit der Angaben auf etwa $^1/_{10}$ genügt. Man kann das Instrument für beliebig starke Ströme einrichten: Abwärts ist dasselbe etwa bis 0,001 Ampère brauchbar.

Eine Magnetnadel, welche nur theilweise in eine Drahtspule eintaucht, wird bekanntlich von einem in geeigneter Richtung durch die Spule gehenden Strome mit einer gewissen Kraft in die Spule gezogen. Hängt man diese Nadel an einer elastischen Spiralfeder auf, so wird die Nadel je

nach der Stromstärke mehr oder weniger einsinken, und es wird jeder Stellung der Nadel eine bestimmte Stromstärke entsprechen.[1])

Die Elasticität einer Feder, etwa von Stahl oder Neusilber, kann auf lange Zeit als ziemlich unveränderlich verbürgt werden. Der Magnetismus der Nadel freilich, mit welchem die hineinziehende Kraft ja wächst, erleidet Veränderungen, die besonders nach längerer Nichtbenutzung des Instrumentes einen merklichen Betrag erreichen können. Allein das letztere bietet ja selbst das einfachste Mittel, die Nadel jederzeit frisch zu magnetisiren. Die Stromrichtung, welche die Nadel in die Spule zieht, ist derartig, dass der Magnetismus dadurch verstärkt wird. Man braucht also auch nach längerer Nichtbenutzung des Instruments nur einen Augenblick einen einigermassen kräftigen Strom durchzuschicken (der die Nadel bis auf den Boden der Spule zieht), um sie sofort wieder mit ihrem ursprünglichen Magnetismus zu versehen. Die möglichen Aenderungen werden sich dann kaum auf $^1/_{10}$ belaufen.

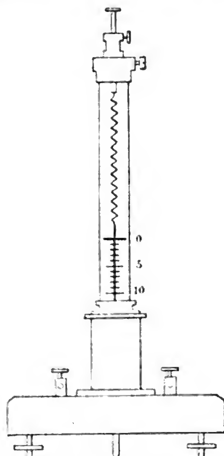
Doch wird man gut thun, wenn ein starker Strom durchgegangen war, vor der Messung schwacher Ströme zuerst eine Stromunterbrechung eintreten zu lassen, weil sonst auch von dem temporären Magnetismus durch den starken Strom ein Rest übrig bleibt, der die Angaben des Instruments etwas zu hoch ausfallen lässt.

Eine solche Stromwage, die für die Stromstärken von 0,001 bis 0,01 Amp. (1 bis 10 Milli-Amp.), wie sie z. B. in der Electrotherapie gebraucht werden, eine geeignete Scala

---

1) Eine grössere Stromwage für starke Ströme, aber mit weichem Eisen anstatt mit einer Magnetnadel habe ich anderweitig beschrieben. Das weiche Eisen bietet den Vortheil gegen die Stahlnadel, dass sein Magnetismus selbst sich nach der Stromstärke richtet, und dass daher die zufälligen zeitlichen Veränderungen ausser Betracht bleiben. Aber für schwache Ströme werden die Ausschläge zu klein und auch unzuverlässig. Wenn übrigens zur Vorsicht oben eine Fehlergrenze von $^1/_{10}$ angenommen wurde, so will ich nach meinen bisherigen Erfahrungen bemerken, dass dieser Fehler hoch gegriffen ist. Bei verständiger Benutzung wird auch die Stromwage mit der Magnetnadel weit genauer arbeiten.

liefert, aber durch andere Drahtstärken oder durch Nebenschliessungen auch für beliebige andere Stromstärken eingerichtet werden kann, ist hierneben in $^1/_5$ natürlicher Grösse abgebildet. Die Drahtspule hat etwa 60 mm Länge, 6 und 35 mm inneren und äusseren Durchmesser. Die Durchbohrung des Spulenrahmens, in welcher die Nadel spielen soll, ist natürlich glatt ausgearbeitet und gesäubert; sie hat einen Durchmesser von 3 mm. Grössere Weite ist schon deswegen ungünstig, weil die Nadel, wenn sie sich weiter aus der mittleren Lage entfernen kann, sich mit einer gewissen Kraft an die Seitenwände anlegt und dann einer grösseren Reibung unterliegt.



Die Wickelung für Stromstärken von 0,001 bis 0,01 Amp. besteht aus etwa 10000 Windungen feinsten Kupferdrahtes.

Eine 90 mm lange magnetisirte Stahlnadel (Stopfnadel) ist an einer Spiralfeder von feinem Neusilberdraht aufgehängt und taucht in ihrer Nullstellung (ohne Strom) 20 mm tief in die Spule ein. Als Index zum Ablesen an der auf dem Glasrohr angebrachten Scala dient eine an dem oberen Ende der Nadel befestigte Scheibe aus Horn, die zugleich eine andere Aufgabe erfüllt, nämlich die Schwingungen des Instruments r a s c h z u b e r u h i g e n. Denn da der Scheibe in dem Glasrohre nur ein kleiner Spielraum gegen die Wandungen gelassen worden ist, da ferner das obere Ende des Rohres durch die Aufhängevorrichtung und das untere Ende der Spulendurchbohrung durch einen Kork geschlossen ist, so bildet sich bei einer Bewegung der Nadel auf der vorderen Seite eine Verdichtung, auf der hinteren eine Verdünnung der Luft, welche die vorhandene Bewegung rasch dämpfen. Die Einstellungen erfolgen bei einer Scheibe, die

das Rohr beinahe ausfüllt, fast momentan, und man kann auch raschen Stromschwankungen mit der Beobachtung vollkommen folgen.

Stellschrauben in dem Holzfusse lassen das Instrument so aufstellen, dass die Nadel freie Bewegung hat.

Wie schon gesagt, ist der Strom immer in einer und derselben Richtung durch das Instrument zu senden, also die mit „Zn" bezeichnete Polklemme immer mit dem Zinkpol der Batterie zu verbinden. Die Anbringung eines Stromwenders ist dadurch natürlich nicht ausgeschlossen, man muss nur die Stromwage immer zwischen den Stromwender und die Batterie einschalten.

Sollte aus Versehen einmal ein starker Strom in verkehrter Richtung durch das Instrument gegangen sein und die Nadel ummagnetisirt haben, so lässt sich dieser Schaden auf demselben Wege durch einen kräftigen Strom in normaler Richtung, indem man nöthigenfalls die Nadel dabei in die Spule einsenkt, wieder ausbessern. Wenn man es vorzieht, mag man auch die ummagnetisirte Nadel weiter gebrauchen, muss dann aber den Strom immer in der verkehrten Richtung durch das Instrument schicken.

Der Widerstand des mit dem feinen Draht bewickelten Instrumentes beträgt etwa 1000 Quecksilbereinheiten. Die Scala erlangt dabei eine Grösse, dass man etwa auf 0,0001 Am. noch ablesen kann. Ein weiterer Spielraum für die zu messenden Ströme kann leicht in bekannter Weise durch Nebenschliessungen (Shunt's) erzielt werden. Man kann hierdurch z. B. bewirken, dass je nach der Stellung eines Stöpsels nur der zehnte oder auch nur der hundertste Theil des Stromes durch die Spule fliesst. Es sind dann also die Angaben mit 10, resp. mit 100 zu multipliciren, und dasselbe Instrument reicht also von 0,001 bis 1 Am. Die Widerstände, welche die Nebenschlüsse bilden, und die in dem Boden des Intsrumentes stecken, betragen zu diesem Zweck $^1/_9$, resp. $^1/_{99}$ des Hauptwiderstandes. Bei dieser Benutzung wird dann auch der Gesammtwiderstand auf etwa 100, resp. 10 Q.-E. reducirt, was für stärkere Ströme vortheilhaft ist. Derselbe Stöpsel

lässt in einer dritten Stellung das Instrument aus dem Stromkreise ausschalten.

Sollte der Nullpunkt des Instrumentes durch unvorsichtige Behandlung oder durch die Zeit sich ein wenig ändern, so corrigirt man mit der verstellbaren Aufhängevorrichtung, bis wieder der alte Nullpunkt hergestellt ist. Die Federkraft wird durch solche Aenderungen, wenn sie nicht zu bedeutend sind, nicht merklich geändert.

Das Instrument ist von dem Mechaniker des physikalischen Instituts in Würzburg, C. Marstaller, hergestellt worden.

Unveränderlichkeit von Galvanometern. — Wir haben oben zugegeben, dass die Constanz unserer Stromwage wegen des Magnetismus der Nadel gewisse Grenzen hat. Das ist ein Nachtheil, welchen das kleine Instrument mit allen anderen Galvanometern theilt, nur spricht derselbe sich bei uns in einer anderen und, wie ich glaube, im allgemeinen minder bedenklichen Weise aus, als bei den übrigen Strommessern. Die meisten von diesen benutzen den Multiplicator mit der drehbaren Magnetnadel. Diejenigen Instrumente, welche vom Erdmagnetismus frei sind, machen nun die Voraussetzung, dass der Nadelmagnetismus constant bleibt. Im allgemeinen wird man in der That nicht zu fürchten brauchen, dass der Magnetismus einer solchen Nadel durch den Strom selbst geändert werde. Nur bei empfindlichen Multiplicatoren mit astatischen Nadeln liegt diese Gefahr vor. Aber constant ist der Magnetismus darum doch nicht. Mit der Zeit ändert sich jede Nadel, und zwar zuweilen sehr bedeutend. Werden astatische Nadelpaare gebraucht, bei denen theilweise die relativ kleine Differenz der beiden Magnetismen massgebend ist, so erhöht sich diese Gefahr bedeutend.

Endlich ist nicht zu übersehen, dass bei Nadeln mit horizontaler Drehungsaxe die Lage des Schwerpunktes den einflussreichsten Factor für die Empfindlichkeit darstellt, und dass diese besonders bei nicht ganz vorsichtiger Behandlung des Instrumentes sich sehr merklich ändern kann. Auf die

Dauer also muss man alle diese Instrumente mit Misstrauen behandeln.

Dies ist ein Fehler, von welchem unsere Stromwage frei ist. Dieselbe wird nach Jahrzehnten noch so zuverlässig sein wie heute. Kleine Schwankungen des Nadelmagnetismus sind bei dem Gebrauche nicht zu vermeiden, aber grössere Zeiträume haben deswegen keinen Einfluss, weil man, wie oben bemerkt, durch den kurzen Schluss eines etwas kräftigen Stromes immer den alten Zustand der Nadel wieder herstellen kann.

Man hat häufig die Meinung, dass die Federkraft ein unzuverlässiges Messungsmittel sei. Nun, zu den allerfeinsten Messungen mag dieselbe freilich nicht genügen, aber wenn man eine Genauigkeit nur auf Procente verlangt, so möchte ich behaupten, dass im Gegentheil ein zuverlässigeres einfaches Messungsmittel als die Federkraft kaum existiren dürfte. Man weiss ja von den im Haushalte gebrauchten Federwagen, dass dieselben Jahrzehnte lang keine merklichen Aenderungen erfahren.

Aichung eines Galvanometers. — Die Ablesescala unseres Instrumentes ist natürlich empirisch durch Vergleichung mit einem anderen Galvanometer hergestellt worden. Falls man die Scala prüfen oder auch eine solche herstellen will, so lässt sich dies mit einiger Sicherheit für schwache Ströme einfach ausführen. Denn es beträgt die electromotorische Kraft eines guten Daniell'schen Elementes 1,1 Volt, d. h. dasselbe liefert in einem Kreise vom Gesammtwiderstande 1 Ohm den Strom 1,1 Amp., resp. in 1 S.-E. 1,17 Am. Für die Elemente von Bunsen oder Grove oder das Element Zink-Kohle in Schwefelsäure mit Kaliumbichromat sind die betreffenden Zahlen 1,9 oder 2,0 Am. Vorausgesetzt ist, besonders im letztgenannten Falle, eine frische Füllung des Elementes.

Danach gilt die folgende Regel, um aus den angewandten Elementen und dem Widerstande der Leitung die Stromstärke zu berechnen. Es seien n Elemente hintereinander verbunden, der gesammte Widerstand des Schliessungskreises

betrage w S.-E., resp. w' Ohm. Dann ist die Stromstärke i bei Daniell'schen Elementen:

$$i = 1{,}17\,\frac{n}{w} \qquad \text{oder} \qquad i = 1{,}1\,\frac{n}{w'},$$

bei denen mit Salpetersäure oder Chromsäure:

$$i = 2{,}0\,\frac{n}{w} \qquad \text{oder} \qquad i = 1{,}9\,\frac{n}{w'}.$$

Für w, resp. w' ist der Widerstand der ganzen Leitung, also einschliesslich Galvanometer und Element zu setzen. Doch sind bei Strömen bis 0,01 Am. in der Regel die Widerstände, welche man ausser den Elementen hat, so gross, dass diejenigen der letzteren für mässige Genauigkeit vernachlässigt werden können. Man gebraucht bei den Zink-Kohle-Elementen, um die Stromstärke 0,01 Amp. zu erzielen, einen Widerstand von etwa 200 S.-E. auf ein Element. Hiergegen ist selbst der Widerstand der für ärztliche Zwecke gebrauchten sehr zweckmässigen Spamer'schen Elemente sehr klein.[1])

Z. B. habe das Galvanometer einen Widerstand von 1260 S.-E. oder 1190 Ohm, dann ist die Stromstärke von:

1 Daniell-Element gleich $\frac{1{,}17}{1260}$ oder $\frac{1{,}1}{1190} = 0{,}00092$ Am.;

1 Zink-Kohle-Elem. „ $\frac{2{,}0}{1260}$ oder $\frac{1{,}9}{1190} = 0{,}00160$ Am.

Die doppelte Anzahl von Elementen liefert nahe den doppelten Strom u. s. w.

Natürlich ist dies kein sehr exactes Verfahren, denn die Elemente sind je nach ihrer Füllung etwas verschieden. Aber es wird für viele Zwecke genügen, um eine Galvanometerscala herzustellen oder zu prüfen.[2])

---

1) Für eine Füllung von sehr mässiger Concentration beträgt der Widerstand eines solchen Elementes nur etwa 2 bis 3 Ohm.

2) Es wird kaum nöthig sein, zu bemerken, dass diese jedem Leser der Annalen geläufigen Regeln nicht in der Meinung geschrieben worden sind, dass die Mittheilung einen Platz in den Annalen finden würde. Anm. bei der Correctur. K.

IV. *Ueber die absolute Geschwindigkeit des electrischen Stromes; von A. Föppl.*

Geht man von der Hypothese aus, dass beim electrischen Strome irgend ein Substrat (sei es nach der unitarischen Ansicht der Lichtäther, seien es die beiden Fluida der dualistischen Theorie) in einer dauernden und in bestimmter Richtung fortschreitenden Bewegung sich befinde, so entsteht die Frage nach der Geschwindigkeit dieser translatorischen Bewegung.

Aus den an das Hall'sche Phänomen geknüpften Folgerungen schien hervorzugehen, dass die absolute Geschwindigkeit der electrischen Theilchen im Strome vergleichsweise sehr gering sei. Seit es aber zweifelhaft geworden ist, ob dieses Phänomen nicht in secundären Wirkungen seinen Ursprung findet, erschien es wünschenswerth, zu versuchen, ob sich die dadurch angeregte Frage nicht in anderer Weise direct beantworten liesse.

Bis zu einem gewissen Grade dürfte dies möglich sein durch einen Versuch, den ich mit gütiger Genehmigung des Hrn. Geheimrath Wiedemann im hiesigen physikalisch-chemischen Institute anstellte.

Dieser Versuch beruht auf einer Betrachtung des Kreisstromes. So geläufig der Begriff des Kreisstromes der theoretischen Electrodynamik ist, so wenig scheint man mit einem wirklichen Kreisstrome bisher Versuche angestellt zu haben. Vielleicht weil man sich allzu sehr an den Gedanken gewöhnt hatte, den Kreisstrom mit einer magnetischen Schale zu identificiren und ihn nur unter diesem Gesichtspunkte zu betrachten. Dass aber in dieser Beziehung eine gewisse Vorsicht geboten ist, geht schon daraus hervor, dass der Raum zwischen den beiden Belegungen der magnetischen Schale bei der Vergleichung der resp. Wirkungen auszuschliessen ist. Auch im übrigen ergeben sich Discrepanzen[1]), welche darauf hinweisen, die aus den verschiedenen Hypothesen über

1) Vgl. Wiedemann, Electricität. 4. § 1516.

die Grösse und Vertheilung der electrischen Kräfte für den Kreisstrom gezogenen Folgerungen einer directen experimentellen Prüfung zu unterwerfen und sich nicht mit den Resultaten zu begnügen, die man bei der Verwendung von Magneten erhält. Es ist nicht ausgeschlossen, dass sich dabei mancherlei Abweichungen ergeben werden, die auf die Beziehungen zwischen Magnetismus und electrischen Strom ein neues Licht werfen könnten.

Lässt man einen Kreisstrom (von endlichem Radius) um eine durch den Mittelpunkt gehende und zur Ebene desselben senkrechte Axe rotiren, so verändern sich die absoluten Geschwindigkeiten der electrischen Theilchen, indem zu den Relativbewegungen durch die Querschnitte des Leiters diejenigen hinzutreten, welche sie mit dem Leiter zusammen (durch Convection) ausführen. Den Kreisstrom denken wir uns durch ein kleines galvanisches Element unterhalten, das an der Rotation des ganzen Ringes theilnimmt.

Geht man von der dualistischen Theorie aus, so wird, wenn die Rotation im Sinne des positiven Stromes erfolgt, die absolute Geschwindigkeit desselben vergrössert, während diejenige des negativen Stromes eine entsprechende Verminderung erfährt. Die magnetische Wirkung wird aber dadurch nicht verändert, weil dieselbe nur von der Summe beider Strömungen abhängen soll. Eine electromotorische Wirkung geht freilich von dem rotirenden Kreisstrome nach dem Weber'schen Gesetze trotzdem aus. Dieselbe wird auch zur Erklärung der unipolaren Induction verlangt. Wie es scheint, ist diese electromotorische Wirkung aber noch nicht durch Versuche mit einem wirklichen Kreisstrom nachgewiesen.

Nach der unitarischen Theorie müsste dagegen die Rotation eine Aenderung des magnetischen Momentes des Kreisstromes bewirken. Wenigstens müsste man zu sehr gezwungenen Erklärungen greifen, um dies in Abrede zu stellen.

Hiernach ergibt sich die Möglichkeit, durch einen Versuch mit dem rotirenden Kreisstrome eventuell zu erkennen, ob die unitarische Ansicht (insoweit diese eine translatorische Bewegung des Fluidums in Aussicht nimmt) die richtige ist.

und zugleich die wahre Geschwindigkeit des Stromes zu bestimmen.

Freilich wird man sich nicht damit begnügen dürfen, einen einzelnen Kreisstrom rotiren zu lassen. Die erreichbare Rotationsgeschwindigkeit würde hierbei im Vergleiche zu der zu erwartenden Strömungsgeschwindigkeit allzu gering sein, um eine merkliche Aenderung des electromagnetischen Potentials veranlassen zu können. Auch die Aenderungen der electromotorischen Kraft des den Kreisstrom unterhaltenden galvanischen Elements würden hierbei störend ins Gewicht fallen.

Um dem zu entgehen, verwendete ich eine Multiplicatorrolle, welche zwei gleiche und nebeneinander gewickelte Kupferdrähte von vielen Windungen enthielt. An der Rolle befestigte ich ein durch einen Kautschukpfropf verschlossenes cylindrisches Glasgefäss von 0,9 cm Durchmesser und 3,5 cm Höhe, das mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt war, während ein schmaler Zinkstreifen und ein 0,03 cm starker Platindraht durch den Pfropf in die Säure gingen. Die Electroden dieses galvanischen Elements wurden mit den vier Drahtenden der Rolle so verbunden, dass der Strom in den beiden Drähten in entgegengesetztem Sinne umlief.

Die so vorgerichtete Rolle wurde auf einer hölzernen Welle befestigt, welche in einem Gestelle aus demselben Materiale gelagert war und durch einen Schnurlauf in Umdrehung versetzt werden konnte. Durch diese Vorrichtung vermochte man eine Geschwindigkeit von etwa 20 Umdrehungen in der Secunde oder eine Umfangsgeschwindigkeit des Kreisstromes von etwa 500 cm in der Secunde zu erreichen.[1])

Um etwaige magnetische Wirkungen der Rolle zu erkennen, war in möglichster Nähe derselben ein Magnet aufgehängt, der mit Hülfe von Spiegel und Fernrohr beobachtet wurde. Ich verwendete hierzu ein Wiedemann'sches Galvanometer, dessen Magnet durch Glasscheiben gegen Luftströmungen geschützt war.

Wurde die Rolle, nachdem die Enden derselben in der

---

1) Der mittlere Durchmesser der Windungen betrug etwa 8 cm.

oben beschriebenen Weise verbunden waren, dem Magnet genähert, so zeigte sich kein erkennbarer Ausschlag. Die Widerstände der beiden Zweige waren also hinreichend genau gleich gross. Ein Ausschlag des Magnets ergab sich aber auch nicht, als die Rolle mit der angegebenen Geschwindigkeit rotirte.

Verband ich dagegen die beiden Drähte der Rolle mit dem galvanischen Elemente derart, dass beide in gleichem Sinne vom Strome durchflossen wurden, während sie nach wie vor parallel geschaltet blieben, so ergab sich ein Ausschlag des Magnets, der auf etwa 600 Scalentheile zu schätzen war.

Wenn nun auch die Erschütterungen bei der Rotation die Beobachtungen am Magnet etwas störten, so hätte mir doch ein Ausschlag von einem Scalentheile nicht wohl entgehen können. Durch eine einfache Rechnung ergibt sich daraus, dass die Geschwindigkeit des electrischen Stromes im vorliegenden Falle grösser als drei Kilometer in der Secunde gesetzt werden muss; wenigstens insofern man die Hypothese von der translatorischen Bewegung eines Fluidums zu Grunde legt. Für oder gegen die dualistische Theorie kann der Versuch wegen seines negativen Ergebnisses natürlich vorläufig nichts beweisen.

Bezeichnet man die Umfangsgeschwindigkeit der Rolle mit u, die gesuchte Geschwindigkeit des Stromes mit v, die magnetische Wirkung der Rolle, wenn die Drähte gleich geschaltet sind, gemessen durch den Ausschlag des Magnets oder in anderer Weise, mit a, die etwa beim Hauptversuche durch die Rotation bedingte magnetische Wirkung mit b, so ist:

$$v = u \cdot \frac{a}{b},$$

wobei, wie gewöhnlich, die magnetische Wirkung proportional der Geschwindigkeit des Stromes gesetzt ist.

Man bemerkt leicht, dass sich durch Anwendung einer Rolle von grösserem Durchmesser, die man schneller rotiren lassen könnte, ferner durch Anwendung eines astatischen Nadelpaares die Empfindlichkeit der Methode erheblich stei-

gern liesse. In der That dürfte es ohne allzu grosse Schwierigkeiten möglich sein, die für die Geschwindigkeit gefundene untere Grenze bis auf etwa 1000 geographische Meilen pro Secunde zu rücken, wenn es nicht etwa hierbei gelingen sollte, dieselbe ihrem wirklichen Betrage nach zu bestimmen.

In mancher Hinsicht könnte es freilich sich als vortheilhafter erweisen, die Methode in dem Sinne abzuändern, dass man die inducirende Wirkung der rotirenden Rolle beobachtet.

Nach der dualistischen Theorie kann die rotirende Doppelrolle auch keine electromotorischen Kräfte ausüben, indem die Summe der Geschwindigkeiten sowohl als der Beschleunigungen beim Rotiren für je zwei zusammengehörige Elemente der beiden Drähte zu Null wird. Nach jedem Grundgesetze, das, von der dualistischen Ansicht ausgehend, die electrische Wirkung nur von der Entfernung, der Geschwindigkeit und der Beschleunigung der electrischen Theilchen abhängen lässt, muss man daher schliessen, dass die mit constanter oder variabler Geschwindigkeit rotirende Doppelrolle weder ponderomotorische noch electromotorische Kräfte ausüben kann.

Nach der unitarisch-translatorischen Hypothese müssten dagegen von der Doppelrolle, wenn ihre Rotation beschleunigt oder verzögert wird, electromotorische Kräfte ausgehen.

Man könnte also die Entscheidung, ob die letztere Ansicht richtig ist, auch dadurch herbeizuführen suchen, dass man die Rolle mit einer zweiten secundären Spirale umgibt, welche an der Rotation nicht theilnimmt, und dann beobachtet, ob in letzterer ein Strom inducirt wird, wenn die Rotation der primären Doppelrolle beschleunigt oder verzögert wird.

Für die Unterstützung, welche mir bei dieser Arbeit, wie bei früheren, von Seiten der Hrrn. G. Wiedemann und E. Wiedemann zu Theil wurde, mögen mir dieselben gestatten, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

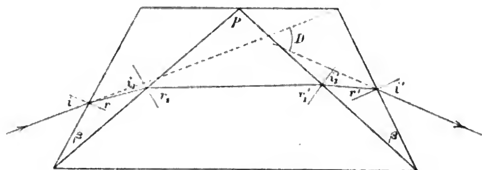
Leipzig, phys.-chem. Inst. Januar 1886.

V. *Ueber die Anwendung von Schwefelkohlenstoffprismen zu spectroskopischen Beobachtungen von hoher Präcision; von B. Hasselberg.*

Unter den gegenwärtig bekannten stark dispergirenden Flüssigkeiten, welche bei der Construction von Spectroskopen in Frage kommen können, nimmt der Schwefelkohlenstoff wegen seiner mit einem hohen Dispersionsvermögen verbundenen Durchsichtigkeit unstreitbar eine hervorragende Stelle ein. Jedem, der die Leistungen eines grösseren, aus Prismen von schwerem Flintglas gebauten Spectroskopes mit denjenigen eines äquivalenten, aus Schwefelkohlenstoffprismen gebildeten Apparates zu vergleichen Gelegenheit gehabt hat, wird unter im übrigen gleichen Verhältnissen die unvergleichlich viel grössere Lichtstärke, namentlich der brechbareren Theile des Spectrums im letzteren Falle sofort aufgefallen sein. Ausser in der bei weitem grösseren Durchsichtigkeit der Flüssigkeit für diese Strahlen an sich, hat dies noch darin seinen Grund, dass, um dieselbe Dispersion zu erzielen, die Anzahl der Flüssigkeitsprismen nur etwa die Hälfte von derjenigen der nöthigen Glasprismen beträgt, wodurch denn auch die Lichtverluste durch Reflexion an den Prismenflächen entsprechend reducirt werden. Diese Vorzüge können noch weiter gesteigert werden, wenn man statt einfacher, mit planparallelen Deckplatten geschlossener Prismen solche anwendet, bei denen ähnlich den sogenannten Rutherfurdprismen, die Deckplatten selbst aus umgekehrt gestellten, spitzen Glasprismen gebildet sind. Durch passende Wahl der brechenden Winkel dieser Deckprismen kann nicht nur der brechende Winkel des mittleren Flüssigkeitsprismas, und damit die Dispersion des Systems, ganz erheblich vergrössert werden, sondern es wird auch zugleich der Einfallswinkel, und mit ihm der Lichtverlust durch Reflexion an den Seitenflächen, nicht unwesentlich vermindert. Um dies durch einige Beispiele näher zu erläutern, werde ich zunächst einen Ausdruck für die Dispersion eines solchen Prismas als Function seiner Constanten und der Wellenlänge ableiten, um nachher eine Vergleichung

mit den Verhältnissen bei einem einfachen Prisma anstellen zu können.

Es seien zu diesem Zwecke P und m, β und n die brechenden Winkel und die Brechungsindices des mittleren Prismas und der Seitenprismen; resp. ir $i_1 r_1$ $r_1' i_1'$ $r' i'$ die Ein- und Austrittswinkel an den successiven Trennungsflächen und D die Deviation eines Strahles, so hat man (siehe die Figur):



$$\sin i = n \sin r, \qquad \sin i' = n \sin r',$$
$$i_1 = r + \beta, \qquad i_1' = r' + \beta,$$
$$\sin i_1 = \frac{m}{n} \sin r_1, \qquad \sin i_1' = \frac{m}{n} \cdot \sin r_1'.$$
$$r_1 + r_1' = P, \qquad D = i + i' + 2\beta - P.$$

Die Dispersion $\varDelta$ wird, wie leicht ersichtlich:

$$\varDelta = \frac{dD}{d\lambda} = \frac{di'}{d\lambda} = \frac{\partial i'}{dm} \cdot \frac{dm}{d\lambda} + \frac{\partial i'}{dn} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

da für eine gegebene Stellung des Prismas zum Collimator i als Constante zu betrachten ist. Bildet man unter dieser Voraussetzung die in obigen Ausdruck eingehenden Differentialquotienten, so erhält man:

$$\varDelta = \frac{\cos r' \cos r_1'}{\cos i' \cos i_1'} \left[(\operatorname{tg} r_1 + \operatorname{tg} r_1') \frac{dm}{d\lambda} \right.$$
$$\left. - \sin\beta \left(\frac{1}{\cos r \cos r_1} + \frac{1}{\cos r' \cos r_1'} \right) \frac{dn}{d\lambda} \right].$$

Für die Stellung der kleinsten Deviation ist:

$$i' = i, \quad r' = r, \quad i_1' = i_1, \quad r_1' = r_1 = \frac{P}{2},$$

und es wird:

$$\varDelta = 2\frac{m}{n} \cdot \operatorname{tg} i_1 \frac{\cos r}{\cos i} \cdot \frac{dm}{d\lambda} - 2\frac{\sin\beta}{\cos i \cos i_1} \cdot \frac{dn}{d\lambda},$$

wo: $r_1 = \frac{P}{2}$, $\sin i_1 = \frac{m}{n} \sin r_1$, $r = i_1 - \beta$, $\sin i = n \sin r$.

Nach diesen Formeln lässt sich für jede Stelle im Spectrum beim Minimum der Deviation die Dispersion berechnen, sobald man für die angewandten Stoffe die Werthe von m, n, $dm/d\lambda$ und $dn/d\lambda$ als Functionen der Wellenlänge kennt. Fügt man zu dem Obigen noch die folgenden, für ein einfaches Prisma im Minimum der Deviation geltenden Formeln:

$$\delta = \frac{2}{n} \cdot \operatorname{tg} i \cdot \frac{dn}{d\lambda} \cdot 206\,265'', \qquad \sin i = n \, . \sin \frac{P}{2},$$

so hat man alles, was für die Vergleichung nöthig ist.

Für die numerische Rechnung werde ich in Uebereinstimmung mit den Verhältnissen bei meinen, von Prazmowski geschliffenen Prismen, $P = 90^0$ setzen, wodurch die obigen Formeln in die folgenden übergehen:

$$\varDelta = \frac{2n}{\sqrt{2n^2 - m^2}} \left\{ \frac{\cos r}{\cos i} \frac{dm}{d\lambda} - \sqrt{2} \frac{\sin \beta}{\cos i} \frac{dn}{d\lambda} \right\} \cdot 206\,265''.$$

$$r_1 = 45^0, \qquad \sin i_1 = \frac{m}{n\sqrt{2}}, \qquad r = i_1 - \beta, \qquad \sin i = n \sin r.$$

Nach van der Willigen[1]) ist bei 18,75° für Schwefelkohlenstoff, wenn λ in Einheiten der siebenten Stelle ausgedrückt wird:

$$m = 1{,}58367 + [6{,}17128]\,\lambda^{-2} + [11{,}89590]\,\lambda^{-4} + [19{,}89995]\,\lambda^{-6}$$

und für Crown Merz III[2]):

$$n = 1{,}50857 + [5{,}67974]\,\lambda^{-2} + [10{,}49596]\,\lambda^{-4}.$$

Daraus folgt:

$$\frac{dm}{d\lambda} = [6{,}47231_n]\,\lambda^{-3} + [12{,}49796_n]\,\lambda^{-5} + [20{,}67810_n]\,\lambda^{-7},$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = [5{,}98080_n]\,\lambda^{-3} + [11{,}09802_n]\,\lambda^{-5}.$$

Mit diesen Daten erhält man, wenn β successive $= 40^0$, 18^0, 12^0 angenommen wird, für $\lambda = 5316$ und $\lambda = 4307$ (G)

1) van der Willigen, Musée Teyler, **3.** p. 64.
2) van der Willigen, Musée Teyler, **2.** p. 193.

die folgenden Werthe des Einfallswinkels und der Dispersion:

λ	Zusammengesetztes Prisma aus Schwefelkohlenstoff und Crown Merz III. $P = 90^0$						Einfaches Prisma aus CS_2 $P = 60^0$	
	$\beta = 40^0$		$\beta = 18^0$		$\beta = 12^0$			
	i	Δ	i	Δ	i	Δ	i	δ
5316	14° 35,7′	8,55″	52° 52,1′	13,45″	68° 15,2′	21,24″	55° 7,1′	8,82″
4307	16 29,7	21,44	55 54,5	34,78	73 28,0	65,75	57 3,2	21,47

Man sieht hieraus, dass im ersten Falle, welcher den Verhältnissen bei den Prazmowski'schen Prismen entspricht, die Dispersion sehr nahe derjenigen eines einfachen Schwefelkohlenstoffprismas von 60° gleichkommt, mit dem Unterschiede aber, dass wegen des erheblich kleineren Einfallswinkels der Lichtverlust durch Reflexion merklich verringert sein muss. Im zweiten, der Thollon'schen Construction entsprechenden Falle ist bei beiläufig derselben Incidenz wie beim einfachen Schwefelkohlenstoffprisma die Dispersion etwa 50 Proc. grösser, während im letzten Falle ihr Betrag etwa 2,5 mal so gross ausfällt. Die Incidenz ist dann aber so schief, dass die Anwendung so spitzer Seitenprismen nicht empfehlenswerth sein dürfte.

Um nun diese Verhältnisse mit denjenigen bei einfachen Glasprismen zu vergleichen, habe ich nachstehend für einige schwerere Flintgläser, unter der Annahme $P = 60^0$, für dieselben Stellen im Spectrum die Dispersion berechnet. Die dazu nöthigen Ausdrücke für n und $dn/d\lambda$ sind die folgenden:

Flint Steinheil II.[1])

$$n = 1{,}58887 + [5{,}86261]\,\lambda^{-2} + [12{,}31387]\,\lambda^{-4},$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = [6{,}16364\,n]\,\lambda^{-3} + [12{,}91593\,n]\,\lambda^{-5},$$

1) van der Willigen, Musée Teyler, 1. p. 66.

Flint Feil Nr. 1237.[1])

$$n = 1,60163 + [5,87824]\,\lambda^{-2} + [12,37115]\,\lambda^{-4},$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = [6,17927\,n]\,\lambda^{-3} + [12,97321\,n]\,\lambda^{-5},$$

Flint Merz V.[2])

$$n = 1,60826 + [5,88710]\,\lambda^{-2} + [12,47562]\,\lambda^{-4},$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = [6,18813\,n]\,\lambda^{-3} + [13,07768\,n]\,\lambda^{-5}.$$

Flint Hoffmann I.[3])

$$n = 1,67266 + [5,97259]\,\lambda^{-2} + [12,66475]\,\lambda^{-4},$$

$$\frac{dn}{d\lambda} = [6,27362\,n]\,\lambda^{-3} + [13,26681\,n]\,\lambda^{-5},$$

aus denen für die Einfallswinkel und die Dispersion die folgende Werthe hervorgehen:

Prisma aus	$\lambda = 5316$		$\lambda = 4307$	
	i	δ	i	δ
Flint Steinheil II	54° 13,2'	4,13''	54° 47,5'	8,51''
„ Feil Nr. 1237	54 39,1	4,37	55 32,9	9,21
„ Merz V	55 3,0	4,71	56 1,2	10,10
„ Hoffmann I	58 51,2	6,72	60 16,1	14,96

Es ist somit ein einfaches Schwefelkohlenstoffprisma von 60°, oder ein Prazmowski'sches Prisma gefüllt mit dieser Flüssigkeit, etwa zweien gewöhnlichen Flintglasprismen äquivalent, während aus der Verminderung der brechenden Winkel der Seitenprismen auf 18° ein System resultirt, welches in seiner Wirkung drei Flintglasprismen ersetzen kann. Nur das schwere Hoffmann'sche Glas zeigt eine erheblich grössere Dispersion; es dürfte jedoch wegen seiner gelben Farbe für Spectralphotographie wenigstens wohl kaum anwendbar sein.

1) Diese Ausdrücke habe ich aus den folgenden von Hastings bestimmten Brechungsindices abgeleitet (Sill. Journ. **15.** p. 273. 1878):

A	$\lambda = 7604$	$n = 1,61526$	E	$\lambda = 5269$	$n = 1,63189$
B	$= 6867$	$= 1,61871$	F	$= 4860$	$= 1,63776$
C	$= 6562$	$= 1,62048$	G	$= 4307$	$= 1,64909$
D_2	$= 5889$	$= 1,62542$	h	$= 4101$	$= 1,65486$

2) van der Willigen, Musée Teyler, 2. p. 188.

3) l. c. p. 191.

Für den Fall schliesslich, dass man den brechenden Winkel des Flüssigkeitsprismas von 90° auf 120° steigert, wächst die Dispersion in hohem Grade. Unter Beibehaltung des Werthes $\beta = 40^{\circ}$ für die Seitenprismen erhält man nämlich:

$$\begin{array}{lll} \text{für } \lambda = 5316 & i = 47^{\circ}\,1{,}0' & \Delta = 24{,}05'' \\ \phantom{\text{für } \lambda} = 4307 & = 52^{\circ}\,50{,}9' & = 72{,}75'', \end{array}$$

oder das Prisma ist fünf, resp. sieben bis acht gewöhnlichen Flintglasprismen in seiner Wirkung gleich. Man sieht noch, dass der Einfallswinkel sogar kleiner ist als bei einem einfachen 60° Prisma. Mit abnehmenden Werthen von β wächst derselbe jedoch sehr rasch, sodass dadurch bald die Grenze erreicht wird, bei der eine weitere Verkleinerung dieses Winkels unvortheilhaft wird. Der zulässige Spielraum in dieser Beziehung ist übrigens sehr beschränkt, da das Minimum von β an die Bedingung:

$$\beta_{\min} = \text{Arc sin} \frac{m\sqrt{3}}{2n} - \text{Arc sin} \frac{1}{n}$$

geknüpft ist, was im vorliegenden Falle zu den Werthen führt:

$$\begin{array}{ll} \text{für } \lambda = 5316 & \beta_{\min} = 27^{\circ}\,41{,}8' \\ \phantom{\text{für } \lambda} = 4307 & \phantom{\beta_{\min}} = 30^{\circ}\,37{,}5'. \end{array}$$

Diese Beispiele mögen genügen, um die vortrefflichen Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs als dispergirenden Mittels darzulegen. Wenn dabei weiter die grosse Durchsichtigkeit desselben, namentlich für die brechbareren, in den meisten schwereren Flintgläsern stark absorbirten Strahlen in Betracht gezogen wird, so scheint es, als würden, besonders für spectralphotographische Untersuchungen, Prismen, wie die obigen, von unschätzbarem Werthe sein. Dem tritt aber leider eine andere Eigenschaft des Schwefelkohlenstoffs in ganz wesentlichem Grade hinderlich entgegen, nämlich die hohe Empfindlichkeit desselben auch gegen die geringsten Aenderungen der Temperatur. Die dadurch entstehenden Variationen der Refraction und der Dispersion machen die Anwendung eines Spectroskops mit Prismen aus dieser Substanz für alle Untersuchungen, bei denen die höchste Präcision der Messungen angestrebt wird, äusserst schwierig

und delicat. Die Erfahrungen, welche ich während der letzten Jahre in dieser Beziehung gemacht habe, dürften daher nicht ohne Interesse sein, unter anderem als Andeutungen, bis zu welchem Grade die Genauigkeit der relativen Spectralmessung unter solchen Umständen getrieben werden kann.

Zunächst muss unbedingt dafür gesorgt werden, dass die Prismen keinen plötzlichen Aenderungen der Temperatur ausgesetzt werden. In diesem Falle entstehen nämlich durch die ungleichförmige Variation der Temperatur der Glasumhüllung in der Flüssigkeit Convectionsströme, welche die Schärfe der Spetrallinien vollständig zerstören, oft derart, dass z. B. im Sonnenspectrum alle Linien ganz verschwinden. Diese Erfahrung ist übrigens schon längst von Rutherfurd und Draper gemacht worden. Es sind aber, um die Bildschärfe im Spectrum zu zerstören, durchaus keine so grossen Temperaturschwankungen erforderlich, wie sie z. B. in Draper's Laboratorium vorgekommen sind[1]; eine kleine Alkoholflamme, welche, vor den Spalt gestellt, anfangs die beiden Natriumlinien in meinem Apparat ganz vorzüglich scharf erzeugt, genügt, um im Spectralzimmer eine solche Störung der Temperaturverhältnisse hervorzurufen, dass die beiden Linien in wenigen Minuten vollkommen ineinander zusammenfliessen, trotzdem sich die Prismen in einem mit Watte angefüllten und auswendig mit einem dicken Mantel aus schwarzem Sammt bedeckten Kasten befinden. Die Erscheinung äussert sich in der Weise, dass nach der brechbareren Seite ein schwacher Lichtsaum, eine Schattirung sich an die Linien anlegt, der sich allmählich mehr und mehr verbreitert. Dass die Verhältnisse sich so gestalten müssen, ist leicht einzusehen. Nehmen wir nämlich an, dass die Convectionsströme soweit aufgehört haben, dass eine regelmässige Schichtung der Flüssigkeit in den Prismen von unten nach oben nach der Dichtigkeit eingetreten ist, und betrachten wir die Strahlen, welche von irgend einem Punkt des Spalts ausgehen, so ist es klar, dass diejenigen dieser Strahlen, welche

1) Draper, Sill. Journ. 29. p. 269. 1885. In diesem Aufsatz sind aus dem wissenschaftlichen Nachlass Draper's seine Untersuchungen über die vorliegende Frage von G. F. Barker zusammengestellt.

nach dem Durchgang durch das Objectiv des Collimators die oberen Theile des Prismas passiren, wegen der höheren Temperatur der dort befindlichen Flüssigkeitsschichten weniger abgelenkt werden müssen als diejenigen Strahlen, welche durch die unteren Theile der Flüssigkeit gehen. Da nun nach der Annahme die Temperaturvertheilung in der Flüssigkeit eine continuirliche ist, so wird das Bild des betrachteten Punktes sich als eine in der Dispersionsebene mehr oder weniger ausgezogene Linie von abnehmender Intensität darstellen. Dasselbe gilt für jeden Punkt des Spalts, und daher wird auch die Linie nach der brechbareren Seite hin verschwommen erscheinen.

Wird nach Entfernung der Flamme der Apparat sich selbst überlassen, so gleicht sich allmählich die Temperatur in den Prismen vollständig aus, sodass nach einigen Stunden die Schärfe der Bilder vollkommen hergestellt wird. Um also die Bildschärfe zu bewahren, ist es nur nöthig, die Temperaturvariationen im Beobachtungszimmer langsam vor sich gehen zu lassen; an meinem Apparat habe ich nur wenige Fälle gehabt, wo die Spectrallinien nicht vollkommen scharf waren, und dies nur dann, wenn nachweisbar eine raschere Temperaturvariation, z. B. durch Oeffnen des Fensters im Winter, stattgefunden hatte.

Es sollen aber nach Rutherfurd Fälle vorkommen, bei denen, unabhängig von der Temperatur, der Schwefelkohlenstoff sich in Schichten von variabler brechender Kraft ordnet. Woher dies kommt, ist schwer zu sagen; vielleicht ist der Grund in davon unvollkommen gelösten Verunreinigungen zu suchen. Bei den von mir benutzten Proben habe ich niemals etwas derartiges bemerkt, und die Sache scheint auch anderweitig angezweifelt worden zu sein.[1]) Rutherfurd fand indessen beim Experimentiren mit einem solchen Präparat, dass, wenn das Prisma herausgenommen, heftig geschüttelt und darauf wieder ins Spectroskop eingesetzt wurde, die Bildschärfe sich vollständig wieder herstellen liess, jedoch nur für kurze Zeit, wonach die Flüssigkeit wieder in die

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 9. p. 51. 1880.

erste Anordnung ihrer Schichten zurückging. Diese Beobachtung führte Draper[1]) und etwa gleichzeitig Lord Rayleigh[2]) auf den Gedanken, im Prisma einen kleinen Umrührer anzubringen, um durch dessen Rotation die Homogenität der Flüssigkeit wieder herzustellen, sobald dieselbe durch Temperaturvariationen gestört würde. Die Wirkung dieses Umrührers scheint nach Rayleigh nicht besonders befriedigend gewesen zu sein, während Draper gerade das Gegentheil behauptet. Wie dem auch sein mag, jedenfalls dürfte, abgesehen von der Complication des Apparates, die Anwendung eines derartigen Mechanismus in den Prismen eines für Präcisionsmessungen bestimmten Spectroskops nicht zu empfehlen sein, um so mehr, als bei zweckmässiger Aufstellung und Behandlung desselben die Schärfe der Spectrallinien stets ohne derartige künstliche Mittel sich erhalten lässt.

Eine bei weitem ernstlichere Schwierigkeit bei der Anwendung von Schwefelkohlenstoffprismen zu feinen spectroskopischen Messungen oder zur Spectralphotographie bildet die ständige Aenderung der Ablenkung des Spectrums infolge kleiner, nicht zu beseitigender Variationen der Temperatur. Gegen diesen Uebelstand hat auch Draper in seinem Laboratorium, wo in einigen Stunden Temperaturvariationen von mehreren Graden vorkamen, vielfach zu kämpfen gehabt, sodass er sich veranlasst sah, seine Prismen mit einem grossen Kasten zu umgeben, in welchem durch einen automatisch wirkenden thermostatischen Apparat die Temperatur constant zu erhalten versucht wurde. Dies ist denn auch insoweit gelungen, als mit Hülfe dieser Vorrichtung die Verschiebung der Na-Linien in einer Stunde auf beiläufig eine Angström'sche Einheit[3]) herabgedrückt wurde. Für photographische Spectralaufnahmen von kurzer Dauer, wie sie z. B. das Sonnenspectrum verlangt, ist dies nun allerdings völlig ausreichend; nicht aber, wenn man von schwa-

1) Draper, Sill. Journ. **29.** p. 269. 1885.

2) Lord Rayleigh, l. c.

3) Mit „Ångström'sche Einheit" (Å.-E.) bezeichne ich im Folgenden eine Einheit der siebenten Stelle der Wellenlänge = 10^{-7} mm.

chen Spectren befriedigende Bilder erzielen will. Es lassen sich aber, auch ohne einen solchen complicirten Apparat die Temperaturvariationen der Prismen innerhalb so enger Grenzen erhalten, dass durch vorsichtiges Operiren während der Aufnahme die Constanz der Temperatur soweit erreicht werden kann, dass durch die noch übrig bleibenden minimalen Variationen die Schärfe der Bilder nicht beeinträchtigt wird, sogar für den Fall, dass die Expositionsdauer auf eine Stunde und darüber gesteigert werden muss. Um die Möglichkeit einer solchen Regulirung der Temperatur zu zeigen, mag hier der Gang der Temperatur im Prismenkasten meines Spectroskops für einige Tage mitgetheilt werden. Diese Beobachtungen wurden in Intervallen von einer bis zwei Stunden an einem feinen, in Zehntelgrade eingetheilten Thermometer angestellt, dessen Reservoir unmittelbar neben den Prismen in dem mit Watte ausgefüllten Prismenkasten sich befand. Die Ablesung geschah mit Hülfe eines in einiger Entfernung aufgestellten Fernrohres, und die beobachteten Zahlen wurden darauf durch Curven dargestellt, denen die unten folgenden stündlichen Werthe entnommen sind. Hinzugefügt mag noch werden, dass das Beobachtungszimmer nicht direct geheizt wird, sondern seine Erwärmung von den umliegenden Zimmern erhält, und dass dasselbe während dieser Beobachtungen vollständig abgeschlossen gehalten wurde.

1885	Nov. 4		Nov. 5		Nov. 8		Nov. 9	
	t	*Δt*	*t*	*Δt*	*t*	*Δt*	*t*	*Δt*
8h v. M.	16,89°	−0,12°	16,47°	−0,03°	15,52°	−0,03°	16,12°	+0,03°
9	77	− 10	44	− 02	49	− 04	15	+ 03
10	67	− 06	42	− 02	45	− 04	18	+ 03
11	61	− 04	40	− 01	41	− 04	21	+ 03
0	57	+ 02	39	00	37	− 06	24	+ 03
1 n. M.	59	+ 09	39	00	31	− 04	27	+ 02
2	68	+ 12	39	00	27	− 03	29	+ 02
3	80	+ 05	39	+ 01	24	00	31	+ 03
4	85	− 01	40	+ 05	24	+ 01	34	+ 05
5	84	− 05	45	+ 08	25	+ 02	39	+ 05
6	79	− 07	53	+ 13	27	+ 04	44	+ 04
7	72	− 08	66		31	+ 05	48	+ 04
8	64		—		36		52	

Die Ablesungen sind bis auf 0,01° sicher, und sogar 0,005° lassen sich schätzen. Aus den Zahlen der Columne

Δt, welche die stündliche Variation darstellen, ersieht man, dass, wenn vor der Exposition der Platte der Gang der Temperatur einige Zeit verfolgt wird, fast immer ein Zeitpunkt sich finden lässt, wo eine Aufnahme mit Aussicht auf Erfolg in Bezug auf die Schärfe des Bildes vorgenommen werden kann. Dies lässt sich um so mehr erwarten, als man während der Exposition es so ziemlich in der Hand hat, durch Oeffnen oder Schliessen der Thür oder des Fensters, durch Auflegen eines feuchten Handtuches auf den Prismenkasten oder durch Anzünden einer Kerze in der Nähe des Apparates der Tendenz der Temperatur zu variiren, erheblich entgegenzuwirken. In dieser Weise ist es mir auch gelungen, von den feinen Liniensystemen, welche die brechbaren Banden des cannelirten Stickstoffspectrums bilden, Aufnahmen zu erhalten, die in Bezug auf Schärfe nichts zu wünschen übrig lassen.

Nach dem Obigen kann ich also das Resultat meiner Erfahrungen in Bezug auf die Schärfe der mit Prismen aus Schwefelkohlenstoff entworfenen Spectren dahin zusammenfassen, dass dieselbe sich stets durch geeignete Behandlung des Apparates und des Beobachtungslocals in völlig befriedigender Weise erreichen lässt. Ich kann noch hinzufügen, dass von allen mir bekannt gewordenen Spectroskopen mein Prismenapparat in dieser Beziehung nur von dem grossen Beugungsgitter von Rowland, welches sich seit einiger Zeit im Besitz der Sternwarte befindet, übertroffen wird.

Die nächste Frage ist nun, welche Correctionen die mit einem solchen Spectroskop angestellten Beobachtungen wegen der noch übrig gebliebenen kleinen Temperaturschwankungen, welche die Schärfe der Linien unbeeinträchtigt lassen, erheischen. Führt man in den oben für die Dispersion abgeleiteten Ausdruck statt $dm/d\lambda$ und $dn/d\lambda$ die experimentell bekannten Werthe von dm/dt und dn/dt (wobei man dn/dt für Crownglas dm/dt gegenüber vernachlässigen kann) ein, so erhält man für die betreffende Stelle im Spectrum die einer gegebenen Temperaturvariation entsprechende Aenderung der Ablenkung. In dieser Weise habe ich für mein Spectroskop und $\lambda = 5316$ in guter Uebereinstimmung mit

der Beobachtung gefunden, dass für $dt = +0{,}01^0$ die Linie sich um nicht weniger als 0,44 A.-E. nach Roth verschiebt, und dass mit Rücksicht auf die Genauigkeit der mikrometrischen Messungen die Temperatur der Prismen bis auf etwa $0{,}001^0$ bis $0{,}002^0$ in jedem Fall bekannt sein müsste, um daraus und aus den Constanten derselben die Correctionen der Beobachtungen wegen Variation der Ablenkung während der Messung ableiten zu können. Da dies aber zu erreichen unmöglich ist, so habe ich bei meinen Messungen sowohl des Wasserstoffspectrums, als desjenigen des Stickstoffs, soweit die letzteren auf Augenbeobachtungen beruhen, in der folgenden einfachen Weise die betreffende Correction aus dem Gange der Mikrometerablesungen selbst abgeleitet. Nehmen wir an, dass die Temperatur langsam steigt, und dass demzufolge das Spectrum sich allmählich nach dem Roth verschiebt. Soll nun eine unbekannte Linie A mit einer gewissen, weniger brechbaren Linie B des Sonnenspectrums verbunden werden, so wird in der Zeit, während welcher der Index des Mikrometers von A auf B geführt wird, das Spectrum sich in derselben Richtung um eine gewisse Strecke α_1 bewegen. Um gerade diese Grösse wird also die zu messende Distanz zu gross erhalten. Bei dem Rückgang auf A erfolgt eine weitere Verschiebung um nahe denselben Betrag α_1', sodass die zweite Ablesung bei A um:

$$\beta_1 = \alpha_1 + \alpha_1'$$

grösser als vorher gefunden wird. Bei der dritten Einstellung auf A erhält man in derselben Weise eine weitere Vergrösserung der Ablesung:

$$\beta_2 = \alpha_2 + \alpha_2'$$

u. s. w. Da nun $\alpha_1 \alpha_1'$, $\alpha_2 \alpha_2'$ etc. unter sich nahe gleich sein müssen, weil die Zeiten des Ueberganges von A auf B und von B zurück auf A nahe gleich sind, und die Temperatur für so kurze Zeit als sich gleichförmig ändernd angenommen werden kann, so kann man setzen:

$$\frac{\beta_1}{2} = \alpha_1, \qquad \frac{\beta_2}{2} = \alpha_2 \text{ u. s. w.}$$

Die Grössen β findet man unmittelbar aus den Ablesungen für die Linie A, und die dem Mittel der direct gefunde-

nen Distanzen $A-B$ hinzuzufügende Correction ist demnach das Mittel sämmtlicher α mit negativem Zeichen. So fand ich z. B. für eine Hauptlinie des Stickstoffspectrums[1]):

α	$N(A)$	⊙ (B)	Δ
$0{,}005^r$	$0{,}760^r$	$1{,}905^r$	$1{,}145^r$
019	770	940	170
002	808	980	172
030	813	2,010	197
015	872	059	187
0,014	902	089	187
			1,176
			− 014
			1,162
		$f =$	8,08
		$\therefore \Delta\lambda = -$	9,39 Å.-E.
		$\lambda_{⊙} =$	6077,66
		$\lambda_N =$	6068.27

Die Correction ist allerdings klein, etwa = − 0,11 A.-E., jedoch erheblich grösser als der wahrscheinliche Fehler von Δ, welcher ± 0,005 oder ± 0,04 A.-E. beträgt. Sie verdient daher jedenfalls berücksichtigt zu werden, wenn die möglichst grösste Genauigkeit angestrebt wird. Uebrigens kommen auch Fälle vor, wo dieselbe erheblich grösser ausfällt. So z. B. in dem folgenden:

α	$N(A)$	⊙ (B)	Δ
$0{,}042^r$	$0{,}364^r$	$2{,}050^r$	$1{,}686^r$
040	449	145	696
039	530	229	699
057	608	310	702
043	723	420	697
0,044	810	480	680
			1,693
			− 044
			1,649
		$f =$	5,07
		$\therefore \Delta\lambda = -$	8,35 Å.-E.
		$\lambda_{⊙} =$	5414,49
		$\lambda_N =$	5406,14

Hier ist die Correction = − 0,22 Å.-E., während der wahrscheinliche Fehler von Δ nur ± 0,03 A.-E. beträgt.

Man sieht übrigens, dass die schliessliche Correction des Mittels Δ direct aus dem Unterschied der ersten und letzten

1) Der Facror f ist die einem Umgang der Schraube entsprechende Anzahl Å.-E. in dem betreffenden Theil des Spectrums.

Ablesung für A durch Division desselben mit $2(n-1)$ erhalten wird, wenn n die Anzahl der Δ-Werthe bedeutet.

In derselben Weise, wie es hier für die directe Verbindung einer Gaslinie mit dem Sonnenspectrum gezeigt ist, hat man auch bei der Verbindung der Gaslinien unter sich zu verfahren, falls dieselbe durch Augenbeobachtungen geschieht. Benutzt man dagegen zu diesem Zweck die Ausmessungen einer photographischen Aufnahme des Spectrums, so fallen natürlicher Weise diese Correctionen weg, weil, falls eine kleine Verschiebung stattgefunden hat, alle Linien der Aufnahme bis auf verschwindend kleine Grössen durch dieselbe gleich beeinflusst werden.

Anders gestaltet sich aber die Sache, wenn man aus einer photographischen Aufnahme, welche die beiden Spectren des Gases und der Sonne nebeneinander zeigt, die Wellenlänge einer Gaslinie aus derjenigen einer benachbarten Sonnenlinie zu bestimmen hat. In diesem Fall wird, falls bei der Aufnahme des ersteren Spectrums die Temperatur eine andere als bei derjenigen des letzteren war, das eine Spectrum nothwendig gegen das andere verschoben sein müssen. Da die Grösse dieser Verschiebung einzig und allein aus Temperaturbeobachtungen während der Aufnahme abgeleitet werden kann, so wird die Uebereinstimmung, welche man zwischen den Bestimmungen einer und derselben Linie auf verschiedenen Platten erreichen kann, von der Genauigkeit abhängen, mit der die Temperatur jedesmal sich bestimmen lässt. Um in dieser Beziehung befriedigende Resultate zu erhalten, muss diese Genauigkeit eine solche sein, dass die Abweichungen der den verschiedenen Platten entstammenden Wellenlängensysteme voneinander nicht merklich grösser sind, als man nach den unvermeidlichen Abmessungsfehlern der Platten auf der Messmaschine zu erwarten hat, da sonst die Abweichungen den Charakter systematischer Fehler erhalten. Ueber die hierzu erforderliche Schärfe der Temperaturbestimmung geben die folgenden, für meinen Apparat geltenden Werthe der Verschiebung des Spectrums für $dt = +0{,}01^{\circ}$ in den verschiedenen Theilen desselben eine genügende Vorstellung, wenn ich noch hinzufüge, dass bei der Ausmessung

der Platten auf der Theilmaschine eine Genauigkeit von $\pm$ 0,04 A.-E. ohne Schwierigkeit sich erreichen lässt:

Bei λ =	490	480	470	460	450	440	430	420	410	400
$\delta\lambda$ =	−0,43	−0,37	−0,32	−0,28	−0,25	−0,22	−0,19	−0,17	−0,15	−0,13 Å.-E.

Man sieht, dass, um constante Differenzen zwischen verschiedenen Messungsreihen zu vermeiden, die Temperatur bis auf etwa 0,002° bis 0,004° genau bekannt sein müsste, eine Genauigkeit, die auch bei der delicatesten Behandlung des Apparates nie verbürgt werden kann. Um von dem Betrag eines derartigen systematischen Unterschiedes zwischen den Wellenlängen einer auf verschiedenen Platten gemessenen Gruppe von Spectrallinien eine Vorstellung zu geben, mögen aus meinen Messungen des Luftspectrums, mit dem ich mich gegenwärtig beschäftige, die bisjetzt gewonnenen Bestimmungen der um $\lambda = 463$ herum liegenden grossen Gruppe hier aufgeführt werden. Es wurden für diese Messungen zwei Aufnahmen des Luft- und Sonnenspectrums benutzt, für welche bei ihrer Herstellung die folgenden Data beobachtet wurden:

Platte	Dauer der Aufnahme Aër	⊙	Temp. vor der Aufnahme	nach der Aufnahme
	min.	sec.		
1885 Nr. 19 . . .	20	9	16,15°	16,13°
„ „ 38 . . .	16	3	17,47	17,48

Die Messungen dieser Platten führten nach gehöriger Reduction zu den folgenden Werthen der Wellenlängen:

Spectrum der Luft. Gruppe bei $\lambda = 463$.

Platte 19	Platte 38	Diff.	Platte 19	Platte 38	Diff.
4510,07	4510,19	−0,12	4600,20	4600,37	−0,17
12,98	13,13	0,15	05,88	06,11	0,23
19,79	19,95	0,16	12,49	12,69	0,20
21,87	22,04	0,17	20,06	20,22	0,16
46,72	46,87	0,15	29,03	29,40	0,37
51,36	51,68	0,32	37,20	37,42	0,22
53,49	53,59	0,10	40,22	40,43	0,21
58,90	58,88	+0,02	41,70	41,91	0,21
89,55	89,74	−0,19	47,59	47,77	0,18
94,68	94,91	0,23	49,21	49,38	0,17
			56,45	56,66	0,21
			60,00	60,20	0,20

Die systematische Abweichung der beiden Messungsreihen voneinander beträgt im Mittel − 0,19 A.-E. Da dieselbe sich indessen aus einem Fehler der Temperaturbestimmung für die eine oder die andere Platte von etwa 0,007° erklären lässt, so ist eher ihre geringe Grösse als ihr Dasein überhaupt als merkwürdig zu betrachten.

Unter solchen Umständen ist das einzige noch übrigbleibende Mittel, um eine der Schärfe der Messungen entsprechende Genauigkeit der schliesslichen Resultate zu erzielen, die Messungen auf mehreren Platten auszuführen und aus den jedesmaligen λ-Werthen das Mittel zu nehmen. Dies führt auch zum Ziel, wie z. B. die folgenden, für eine Platinlinie aus fünf verschiedenen Platten erhaltenen Resultate zeigen:

$$\lambda_{Pt} = 4497{,}41 \quad 4497{,}58 \quad 4497{,}69 \quad 4497{,}57 \quad 4497{,}59$$
$$\text{Mittel} = 4497{,}57 \pm 0{,}03.$$

Man würde in anbetracht der vielen und lang andauernden Waschungen, denen eine Gelatineplatte behufs Hervorrufung des Bildes nach der Exposition unterworfen werden muss, vielleicht den Verdacht schöpfen können, dass eine Verschiebung der beiden Spectra gegeneinander, wie die obige durch Verziehung der Haut während des Waschungsprocesses oder beim Trocknen, hervorgerufen werden könnte. Gegen eine solche Annahme sprechen aber mehrere Erfahrungen. Erstens hat Eder[1]) ähnlich, wie es früher für Collodiumplatten durch Rutherfurd, Vogel und Lohse geschehen ist, für Gelatineplatten die Stabilität der Schicht geprüft, ohne bei irgend einer der untersuchten Proben eine den Betrag von $^1/_{6000}$ erreichende Verziehung constatiren zu können. Zweitens würden, falls eine merkliche derartige Verziehung stattgefunden hätte, ebensogut die Abstände der Linien des Sonnenspectrums auf verschiedenen Platten verschieden sein und infolge dessen für die Wellenlängen einer Gruppe Sonnenlinien aus verschiedenen Platten ähnlich abweichende Werthe resultiren. Innerhalb der Grenzen der möglichen Genauigkeit der Messungen ist dies aber nicht

1) Eder, Handbuch der Photographie. 2. p. 25.

der Fall, wie aus den folgenden Bestimmungen einer Gruppe von Sonnenlinien zu ersehen ist:

Platte 19	Platte 30	Platte 38	Mittel
4653,70	53,70	53,70	4653,70
51,32	51,28	51,27	51,29
50,33	50,37	50,36	50,35
47,81	47,80	47,81	47,81
46,50	46,46	46,46	46,47
45,29	45,25	45,21	45,25
42,59	42,53	42,53	42,55

Schliesslich habe ich noch den Abstand zweier Linien des Sonnenspectrums, wie ihn die Ocularbeobachtung gibt, mit demjenigen Werth verglichen, der durch Messung einer photographischen Aufnahme desselben Spectraltheils auf der Theilmaschine resultirt und die Resultate so nahe gleich gefunden, wie es überhaupt die Einstellungen auf die Spectrallinien des photographischen Bildes erlauben. Um diese Vergleichung auszuführen, musste zuerst das Verhältniss einer Umdrehung der Mikrometerschraube des Spectroskops zu einer Umdrehung der Schraube der Theilmaschine gefunden werden. Zu diesem Zweck wurde der Kopf des Mikrometers abgenommen, auf der Theilmaschine befestigt und darauf der Abstand der beiden Spitzen mit der Theilmaschinenschraube gemessen, nachdem die bewegliche Spitze um eine gewisse ganze Zahl von Umdrehungen nach rechts oder nach links von dem Coincidenzpunkt verstellt worden war. In dieser Weise erhielt ich für das gesuchte Verhältniss m die folgenden Werthe:

Rechts:		Links:	
Umdreh. Nr. 1	$m = 0,434$	Umdreh. Nr. 1	$m = 0,432$
„ 2	$= 0,435$	„ 2	$= 0,425$
„ 3	$= 0,436$	„ 3	$= 0,432$
„ 4	$= 0,436$	„ 4	$= 0,436$
„ 5	$= 0,437$	„ 5	$= 0,432$
	$m = 0,4356$		$m = 0,4314$

Da die Fehler der Theilmaschinenschraube erst in der vierten Stelle sich merklich machen, so scheint es hiernach, dass die rechts liegenden Umdrehungen der Mikrometer-

schraube etwas grösser sind, als diejenigen nach links. Benutzt man aber für die Messung der Spectrallinien die nächsten Umdrehungen zu beiden Seiten des festen Index, so kann für den vorliegenden Zweck genau genug gesetzt werden:

$$m = 0{,}434.$$

Das erste gemessene Linienpaar war:

$$\lambda = 4313{,}1 \quad \text{und} \quad \lambda = 4324{,}5.$$

Ich erhielt, wenn c die Correction wegen Variation der Ablenkung, c_1 die wegen Aenderung der Dispersion und n die Anzahl der Messungen bedeuten:

A. Mit dem Mikrometer.	B. Auf der Platte Nr. 7.
$t = 18{,}15^0$.	$t = 18{,}75^0$.
$\Delta = 6{,}327^r$ ($n = 6$)	$\Delta_1 = 2{,}734^r$ ($n = 3$)
$c = 0{,}015 -$	
$c_1 = 0{,}027 +$	$c_1 = 0{,}017 +$
$\Delta = 6{,}339$	$\Delta_1 = 2{,}751$
	$m\Delta = 2{,}750$
	Diff. $= 0{,}001^r$

Das zweite Linienpaar: $\lambda = 4528{,}0$ und $\lambda = 4549{,}0$ gab in derselben Weise:

A. Mit dem Mikrometer.	B. Auf der Platte Nr. 12.
$t = 18{,}29^0$.	$t = 16{,}80^0$.
$\Delta = 8{,}883^r$ ($n = 6$)	$\Delta_1 = 3{,}882^r$ ($n = 3$)
$c = 0{,}012 -$	
$c_1 = 0{,}042 -$	$c_1 = 0{,}002 -$
$\Delta = 8{,}913$	$\Delta_1 = 3{,}880$
	$m\Delta = 3{,}869$
	Diff. $= 0{,}011^r$

Die Differenz ist hier allerdings grösser, indessen nicht mehr als man aus den möglichen Einstellungsfehlern erklären kann. In Wellenlängen ausgedrückt, beträgt dieselbe nur 0,06 A.-E. Uebrigens muss bemerkt werden, dass bei der Aufnahme der Platten die Focalstellung auch um ein weniges von derjenigen hat verschieden sein können, welche bei der Ocularbeobachtung stattfand; ein Fehler, der bei meinem Apparate nicht ganz ausgeschlossen ist, weil für die photographische Aufnahme des Spectrums der Ocularkopf durch die kleine Camera ersetzt werden muss, wobei die Focalstellung

nur aus der Schärfe der Linien bei Betrachtung durch das Ocular sich bestimmen lässt.

Nach alledem glaube ich daher es als verbürgt ansehen zu können, dass bei spectralphotographischen Arbeiten mit guten Gelatineplatten und bei richtiger Behandlung derselben keine für die Genauigkeit der Messungen schädlichen Verziehungen stattfinden, auch wenn an diese Genauigkeit die höchsten Anforderungen gestellt werden.

Die Aenderungen der Dispersion, welche durch Temperaturvariationen der Prismen entstehen, sind sehr leicht zu berücksichtigen. Für meinen Apparat habe ich durch Messung der Abstände mehrerer, in verschiedenen Theilen des Spectrums liegender Paare von Sonnenlinien bei möglichst verschiedener Temperatur die Aenderung ihrer Abstände für 1^0 ermittelt und daraus im Mittel den Contractionscoëfficienten: — 0,0037
erhalten. Durch Reduction aller Messungen auf eine bestimmte Normaltemperatur θ nach der Formel:

$$D_\theta = D_t[1 + 0{,}0037\,(t - \theta)]$$

wird demnach dieser Fehlerquelle Rechnung getragen. Die hierzu nöthige Genauigkeit der Temperaturbestimmung ist eine geringe, da z. B. für eine Distanz von 100 A.-E. ein Fehler von $\pm 0{,}1^0$ einen Fehler von nur $\pm 0{,}04$ A.-E. hervorbringt.

Die im Obigen dargelegten Principien für die Anwendung eines aus Schwefelkohlenstoffprismen gebauten Spectralapparates zu Messungen von hoher Genauigkeit führen, obgleich häufig mit grosser Mühe und Zeitverlust, jedoch stets mit Sicherheit zum Ziel. Sogar in solchen Fällen, in denen wegen der beim Photographiren schwacher Spectra erforderlichen langen Exposition, die Schwierigkeiten in erhöhtem Grade auftreten, sind dieselben nicht derart unüberwindlich, dass die Anwendung so complicirter Vorrichtungen zu ihrer Beseitigung, wie sie Draper benutzte, geboten erscheint. Dies ist umsomehr der Fall, als die Befürchtung nicht ausgeschlossen ist, dass nicht dadurch vielleicht grössere Störungen auftreten können, als diejenigen sind, welche man zu vermeiden sucht. In allen denjenigen Fällen der Spec-

tralphotographie aber, in denen die Intensität der Lichtquelle ein rasches Operiren gestattet, namentlich für alle im Laboratorium ausführbaren Untersuchungen der Spectra der Sonne und ihrer Flecke, sind solche Prismen den gewöhnlichen Glasprismen entschieden vorzuziehen.

Obgleich es mir also für die gewöhnlichen Fälle der Spectralphotographie mit Hülfe der jetzt zugänglichen hochempfindlichen Bromsilbergelatineplatten fast immer gelungen ist, mit meinen Schwefelkohlenstoffprismen zu befriedigenden Resultaten zu gelangen, so wäre es jedoch andererseits ein nicht zu unterschätzender Vortheil, wenn sich andere Flüssigkeiten finden liessen, welche, ohne an dispergirender Kraft oder Durchsichtigkeit dem Schwefelkohlenstoff wesentlich nachzustehen, gegen Temperaturänderungen eine geringere Empfindlichkeit zeigten. Man würde dann, ohne an der verlangten Genauigkeit der abzuleitenden Wellenlängen etwas zu opfern, sich mit einer oder zwei guten Aufnahmen jedes Spectralstückes begnügen können und hätte ausserdem die Möglichkeit, mit Hülfe in passenden Farbstofflösungen gebadeter Platten die photographische Untersuchung schwacher Spectra auch auf die weniger brechbaren Theile derselben auszudehnen, deren Fixirung wegen der verhältnissmässig langen Exposition mit einem Apparate aus Schwefelkohlenstoffprismen unmöglich ist. Diesen Anforderungen scheinen nach Wernicke[1]) und Zenger[2]) die beiden Flüssigkeiten Anethol und Aethylcinnamat ziemlich befriedigend zu genügen. Mit Hülfe der für dieselben geltenden angenäherten Brechungsindices:

	Anethol	Aethylcinnamat	
A	1,5430	1,5451	
B	1,5488	1,5501	
C	1,5518	1,5525	$t = 20{,}6^0$
D	1,5601	1,5602	$\frac{dn}{dt} = -0{,}0003$
E	1,5708	1,5703	
b_1	—	1,5717	
F	1,5804	1,5810	
G	1,5979	1,6031	
H_1	1,6129	1,6254	
H_2	—	1,6283	

1) Wernicke, Zeitschr. f. Instrumentenk. 1. p. 354. 1881.
2) Zenger, nach briefl. Mittheilung.

habe ich für meine Prismen die den beiden Spectralstellen $\lambda = 5316$ und $\lambda = 4307$ entsprechenden Werthe der Dispersion nach der oben mitgetheilten Formel berechnet und gefunden:

Für $\lambda = 5316$	$\Delta = 6{,}25''$	Anethol	$\Delta = 6{,}38''$	Aethylcinnamat.
„ $= 4307$	$= 18{,}00$		$= 18{,}38$	

Es ist also, da für dieselben Stellen im Spectrum die Dispersion des Schwefelkohlenstoffes resp. 8,55″ und 21,44″ beträgt:

Die Disp. des Anethols	bei $\lambda = 5316$;	$= 73$ Proc.	von derjen. d. Schwefelkohlenstoffs
	„ $= 4307$;	$= 84$	
„ „ „ Aethylcinnamats	„ $= 5316$;	$= 74{,}6$	
	„ $= 4307$;	$= 86$	

Da weiter nach van der Willigen für Schwefelkohlenstoff:

$$\frac{dn}{dt} = -0{,}000859 + [3{,}22167]\lambda^{-2} + [9{,}78269]\lambda^{-4} + [17{,}98168]\lambda^{-6}$$

ist, woraus für:

$$C \cdots \frac{dn}{dt} = -0{,}00083, \qquad G \cdots \frac{dn}{dt} = -0{,}00092$$

folgt, so sieht man, dass die Temperaturempfindlichkeit der beiden vorliegenden Flüssigkeiten nur etwa $^1/_3$ derjenigen des Schwefelkohlenstoffes beträgt, und dass folglich, unter Voraussetzung gleich scharfer Temperaturbestimmungen, wie sie oben bei meinen Aufnahmen des Luftspectrums erhalten worden sind, die Abweichungen der aus verschiedenen Platten abgeleiteten Wellenlängensysteme voneinander entsprechend reducirt oder auf einen Betrag herabgedrückt werden können, der von den unvermeidlichen Messungsfehlern nicht merklich verschieden sein wird. Ich hoffe, sobald eine günstigere Jahreszeit eintritt, dies durch den Versuch bestätigt zu sehen.

Pulkowa, December 1885.

VI. *Einige Versuche über totale Reflexion und anomale Dispersion; von E. Mach und J. Arbes.*

(Aus dem 92. Bd. der Sitzungsber. d. kais. Acad. d. Wiss. zu Wien. II. Abth. vom 9. Juli 1885; mitgetheilt von den Hrn. Verf.)

(Hierzu Taf. IV Fig. 1—17.)

1. Vor zehn Jahren hat einer von uns mit G. v. Osnobischin[1]) ein Verfahren zum Studium der anomalen Dispersion angewandt, welches nur kurz beschrieben wurde und wenig bekannt geworden zu sein scheint. Nach der Controverse der Herren v. Lang[2]) und Pulfrich[3]) zu urtheilen, möchte man aber eine ausführlichere Mittheilung dieser Versuche, welche einstweilen auch wesentlich verbessert worden sind, noch jetzt noch für gerechtfertigt halten. Die hier zu beschreibende Versuchsweise ermöglicht zudem eine sehr klare, bequeme und übersichtliche objective Darstellung der anomalen Dispersion, die manchem Physiker auch erwünscht sein dürfte.

Schon Newton[4]) hat gezeigt, dass die Dispersionsverhältnisse bei der totalen Reflexion zum Ausdruck kommen. Er beschrieb den „blauen Bogen“ an der Grenze der Totalreflexion, und experimentirte mit einer Combination von zwei rechtwinkeligen Reflexionsprismen, deren Hypotenusenflächen sich berührten. Christiansen[5]) wurde durch Anwendung der Methode der Totalreflexion zur Entdeckung der anomalen Dispersion geführt. Unser Verfahren knüpft ebenfalls an das Newton'sche an.

2. Die einfachen Versuche, aus welchen unsere Methode hervorgegangen ist, sind folgende:

1) Mach u. v. Osnobischin, Mittheilung im Anzeiger der Wien. Acad. 1875. Nr. X.

2) V. v. Lang, Wien. Ber. 84. p. 361. 1881.

3) Pulfrich, Wied. Ann. 16. p. 335. 1882.

4) Newtoni Optice, lib. I, Pars I, Prop. I, Exp. 9, 10 — lib. I, Pars II, Propp. VIII, Ex. 16.

5) Christiansen, Pogg. Ann. 141. p. 479. 1870.

a) Eine Combination von zwei total reflectirenden Prismen (Fig. 1) werde durch das volle Sonnenlicht beleuchtet. Bildet man das Prismenpaar durch eine Linse mit Hülfe des reflectirten oder durchgelassenen Lichtes auf einem Schirme ab, so sieht man bei der durch den Pfeil angedeuteten Drehung im ersteren Falle das Bild bläulich und dann heller weiss, in dem letzteren gelb, dann roth, dann schwarz werden. Die spectrale Auflösung des reflectirten und des durchgelassenen Lichtes ermöglicht die Verfolgung des Vorganges im einzelnen.

b) Man macht durch eine Linse das Licht convergirend, und lässt den betreffenden Lichtkegel auf die Prismencombination (Fig. 2) fallen. Jedem Strahle des Kegels entspricht dann ein besonderer Incidenzwinkel. Das reflectirte und das durchgelassene Licht wird mit Schirmen aufgefangen. Das erstere zeigt den Newton'schen „blauen Bogen" als Grenze zwischen dem helleren und dunkleren Feld objectiv, während in dem letzteren das der Totalreflexion entsprechende Feld vollkommen dunkel und gegen das helle Feld roth abgegrenzt erscheint.

Zur bequemeren Beobachtung kann man dem Prismenpaar noch ein Reflexionsprisma (Fig. 3) hinzufügen und beide Erscheinungen nebeneinander auf einem Schirme darstellen.

c) Man zerlegt das Sonnenlicht durch ein Spectralprisma und leitet einen kleinen Theil des Spectrums durch ein Reflexionsprisma auf die Linse in dem Versuche b). Die Erscheinungen auf dem Schirme werden dann fast monochromatisch. Wechselt man die beleuchtende Farbe, so verschieben sich zugleich die Grenzen der Totalreflexion auf den Schirmen.

d) In dem Versuch b) setzt man vor die Beleuchtungslinse einen Schirm mit einem horizontalen Spalt SS' Fig. 4. Das Licht convergirt auf der Hypotenusenfläche der Prismencombination (mit verticalen brechenden Kanten) und wird nach der Reflexion oder Brechung von Prismen D (mit gerader Durchsicht und horizontalen brechenden Kanten) und von den Spalt SS' abbildenden Linsen LL aufgenommen.

welche auf Schirmen scharfe Spectren von verticaler Dispersion entwerfen.

Denkt man sich die beiden Spectren, das reflectirte *R* und das gebrochene *G*, Fig. 5 und 6, nebeneinander gestellt, so sieht man letzteres schief abgeschnitten, in ersterem aber einen helleren rechten, von einem dunkleren linken Theil durch eine schiefe Grenze getrennt. Das Spectrum *R*, um eine verticale Axe umgeklappt (wegen der Spiegelung) und auf *G* gelegt, würde letzteres zu einem gleichmässig hellen Spectrum ergänzen. In diesen Spectren entsprechen den horizontalen Abscissen im Sinne der Pfeile wachsende Incidenzwinkel, den verticalen Ordinaten im Sinne der Pfeile wachsende Wellenlängen.

Die Grenze in dem Spectrum *R* ist zwar scharf[1]), sie trennt aber viel geringere Helligkeitsunterschiede, als jene in *G*, welche letztere (von diffusem Lichte abgesehen) Licht von absoluter Dunkelheit trennt. Durch das folgende Ver-

1) Trägt man den Bogen des Incidenzwinkels als Abscisse, die Intensität des reflectirten Lichtes nach der Fresnel'schen Formel als Ordinate auf, so erhält man an der Grenze der Totalreflexion die Curve (Fig. 6). Dieselbe zeigt, dass unendlich nahe Stellen nirgends einen endlichen Intensitätsunterschied erhalten. Dennoch sieht man aus physiologischen Gründen und nach dem von Mach gefundenen Contrastgesetze (Wien. Ber. 1865—1868) die Grenze der Totalreflexion scharf und wie einen leuchtenden Wulst.

Diesem Contrastgesetze entsprechend, sieht man auch an der Grenze der Totalreflexion bei dem Versuche b) nicht nur den Newton'schen „blauen Bogen", sondern an der helleren Seite derselben bei aufmerksamer Betrachtung noch ein grünes, gelbes und rothes Band, ein vollständiges blasses Spectrum. Ein Ueberschuss dieser Farben über das volle Weiss ist aber nirgends vorhanden, wie ein Blick auf die Figur lehrt, in welcher die ausgezogene Curve dem Violett, die punktirte dem Roth angehört, t_v die Grenze für das Violett, t_r für das Roth bedeutet.

Ebenso auffallend ist es, dass man die bedeutende Zunahme der Helligkeit in dem dunkleren Felde gegen die Reflexionsgrenze zu fast gar nicht bemerkt. Der Helligkeitswechsel wird erst recht deutlich, wenn man zwei getrennte schmale Streifchen Papier in den dunkleren Theil des Lichtkegels (in Versuch b) bringt, noch mehr, wenn man einen Streifen hineinbringt und denselben gegen die Reflexionsgrenze bewegt, ohne dieselben zu überschreiten. Man ist also gegen eine continuirliche zeitliche Helligkeitsänderung empfindlicher, als gegen eine continuirliche räumliche Helligkeitsänderung. (Vgl. auch Dvořák, Wien. Ber. **61.** 1870).

fahren lässt sich aber der Helligkeitsunterschied (oder das Helligkeitsverhältniss) auch in *R* beliebig vergrössern.

e) Man lege auf eine Combination von zwei Reflexionsprismen (Fig. 7), deren Hypotenusenfläche *HH* mit dem Horizont einen Winkel von 45° einschliesst, noch ein Reflexionsprisma so, dass die Stellung seiner Hypotenusenfläche *H′H′* aus jener von *HH* durch eine Drehung von 90° um die Verticale hervorgeht. Sendet nun die Beleuchtungslinse einen Lichtkegel auf *HH*, so wird derselbe daselbst und dann an *H′H′* reflectirt, und zeigt auf einem Schirm aufgefangen einen Kreis (Fig. 8), welcher durch zwei Grenzen der Totalreflexion in vier Felder *a*, *b*, *c*, *d* zerschnitten ist. Das Licht des Feldes *a* hat zwei Totalreflexionen erlitten und ist am hellsten, *b* und *d* haben je eine einfache und eine Totalreflexion durchgemacht, *c* hat zwei einfache Reflexionen erfahren und ist sehr dunkel.[1])

Es steht nichts im Wege, die Reflexionsprismen in der durch Fig. 9 angedeuteten Weise zu combiniren. Der Unterschied der Intensität des einfach und total reflectirten Lichtes nimmt mit der Zahl der angewandten Prismen zu, wie man bei Anwendung eines Lichtkegels und auch bei spectraler Auflösung sieht. Soll die Grenzcurve nicht mehrfach erscheinen, so müssen alle Hypothenusenflächen exact parallel gestellt werden.[2])

3. Die beschriebenen Versuchsweisen lassen sich nun benutzen, um jede relative oder absolute Dispersionsanomalie in einfacher und unzweideutiger Weise zu demonstriren.

Eine relative Dispersionsanomalie zeigt Cassiaöl gegen Flint. Das violette Licht wird, aus Flint in Cassiaöl übertretend, weniger vom Lothe gebrochen als das rothe Licht, wie man aus den Tafeln der Brechungsexponenten ohne weiteres ersehen kann. Stellt man nun den Versuch a) mit Reflexionsprismen aus Flint an, welche zwischen ihren Hy-

1) Ist das Intensitätsverhältniss eines total und eines einfach reflectirten Strahles $1:m$, so wird dasselbe bei nochmaliger Reflexion unter denselben Incidenzwinkeln $1:m^2$, wobei m ein echter Bruch ist.

2) Der Parallelismus optischer Flächen kann auf diese Weise unter Umständen bequem geprüft werden.

potenusenflächen eine Schicht Cassiaöl einschliessen, so färbt sich das durchgelassene Licht bei der in Fig. 1 angedeuteten Drehung zuerst grünlich, dann blau und vor dem Verschwinden tief violett. Für diesen Versuch ist aus naheliegenden Gründen eine Prismencombination von der Form der Fig. 10 vorzuziehen.

Wird der Versuch b) mit Flint und Cassiaöl ausgeführt, so äussert sich die bedeutende Dispersion des Cassiaöles dadurch, dass die Grenze der Totalreflexion einen viel breiteren farbigen Saum erhält. Der Newton'sche „blaue Bogen" verwandelt sich im reflectirten Lichte in einen rothen Bogen. Bei Versuch c) verschieben sich im Farbenwechsel die Grenzen der Totalreflexion für Flint-Cassiaöl umgekehrt wie für Glas-Luft. Der Versuch d) liefert bei gleicher Anordnung mit Flint-Cassiaöl die in der Fig. 11 dargestellten Spectren.

Hat man die Existenz solcher relativer Anomalien einmal erkannt, so erscheinen die absoluten Anomalien nicht mehr so absonderlich, da sie ja eigentlich doch nur relative Anomalien gegen die Luft oder das „Vacuum" vorstellen.

4. Wir bringen eine Fuchsinlösung von mässiger Concentration (etwa 5 Proc.) zwischen Reflexionsprismen von Flint. Bei Versuch b) kündigt sich die grosse Dispersion sofort dadurch an, dass statt des schmalen blauen Bogens der ganze Querschnitt des reflectirten Lichtkegels mit breiten farbigen Bändern ausgefüllt ist. Je concentrirter die Lösung, desto breiter werden die farbigen Bänder. Bei mehrfacher Reflexion, wie in Versuch e) Fig. 9, werden die Farben sehr lebhaft. Ebenso treten in dem gebrochenen Kegel farbige Bänder auf, die aber wegen der Störung durch die Absorptionsfarbe nicht einfach complementär zu den vorigen sind. — Der Versuch c) gelingt aus Gründen, die alsbald zur Sprache kommen, nur im rothen Theile des Spectrums gut.

Der Versuch d) werde genau wie zuvor ausgeführt mit Flintprismen und Fuchsinlösung. Die beiden Spectren *R* und *G* erhalten dann beiläufig das Aussehen der Fig. 13.[1])

1) Bei *E* tritt im Spectrum *R* ein dunkles, verwaschenes Band auf, weil die betreffenden Strahlen in Flint und Fuchsinlösung zu wenig ver-

Die Grenzcurve der Totalreflexion erscheint in zwei voneinander gänzlich getrennte Zweige *mn* und *pq* getheilt, wie die Curve, welche Kundt durch Kreuzung einer normalen und anomalen Dispersion erhielt. Niemand wird bei diesem Anblick die Dispersionsanomalie verkennen. Die Grenze *mn* ist im Spectrum *R* schon bei einer Reflexion sehr scharf. Dagegen findet man die Grenze *pq*, welche verwaschen erscheint, nur mit einiger Aufmerksamkeit.[1]) Im Spectrum *G* hingegen sind alle Grenzen sehr deutlich. Die Lage derselben wird aber durch einen misslichen Nebenumstand beeinflusst. Wenn nämlich auch die Fuchsinschicht zwischen den Prismen sehr dünn ist, so wird dieselbe doch von den Strahlen, welche sich der Grenze der Totalreflexion nähern, sehr schief durchsetzt. Letztere Strahlen können also absorbirt werden, bevor sie noch die Grenze der Totalreflexion erreicht haben. Dadurch kann sich der Grenzwinkel im Spectrum *G* scheinbar verkleinern. Drückt man nun die beiden Prismen gut zusammen, so stimmen die Curven der Spectren *R* und *G* sehr wohl überein. Dies ist aber nicht mehr der Fall, wenn die Fuchsinschicht dicker ist. Es ist deshalb rathsam, sich an das Spectrum *R* zu halten und *G* nur mit Vorsicht zur Vergleichung heranzuziehen.[2])

5. Der zuletzt beschriebene Versuch wurde im Wesentlichen schon von Mach und v. Osnobischin ausgeführt,

---

schiedene Brechungsexponenten haben und daher nicht merklich reflectirt werden.

1) In dieser verwaschenen Grenze *pq* spricht sich schon eine Dispersionsanomalie aus.

2) Wenn die Fuchsinschicht zwischen den Prismen nicht sehr dünn ist, so kommt in dem Spectrum *G* thatsächlich die Absorption zum Ausdruck. Deckt man den horizontalen Fensterladenspalt durch ein mit Fuchsinlösung von geringer Concentration gefülltes Hohlprisma von verticaler brechender Kante, dessen Ablenkung durch ein Alkoholprisma compensirt ist, und entwirft mit einem Flintprisma ein Spectrum von verticaler Dispersion, so erhält man beiläufig den Anblick der Fig. 14. Durch Verdickung der Fuchsinschicht oder Schiefstellung derselben nähert sich das im Text beschriebene Spectrum *G* immer mehr dem Absorptionsspectrum, welches einer stärkeren Absorption entspricht. (Vgl. Tumlirz, Anzeiger der Wien. Acad. 1882. Nr. 18.)

nur dass das Spectrum damals nicht objectiv dargestellt, sondern durch Betrachten eines horizontalen Spaltes durch die Prismencombination und ein Ocularprisma gewonnen wurde. Nachher wurden die Reflexionsprismen auch auf den Tisch des Spectrometers gebracht, der Spalt des Collimators horizontal gestellt und vor dem Ocular des Beobachtungsrohres ein Prisma von gerader Durchsicht und verticaler Dispersionsrichtung befestigt.

Wir wollen nun die Verbesserungen, deren die Versuchsform d) fähig ist, betrachten. Zunächst ist klar, dass eine mehrfache Reflexion an parallelen Flächen die Grenze pq im Spectrum R deutlicher machen wird. Wir verwenden deshalb mehrere Reflexionsprismen, an deren Hypotenusenflächen kleine Cuvetten zur Aufnahme der Fuchsinlösung angekittet sind, in der durch Fig. 15 angedeuteten Anordnung. Schon bei zwei Reflexionen wird die Grenze pq deutlich, und bei vier Reflexionen tritt sie sehr schön hervor. Um das Justiren der Prismen zu ersparen, haben wir uns ein Prisma von der Form Fig. 16 für dreifache Reflexion schleifen lassen und dasselbe in der angedeuteten Weise mit Cuvetten versehen. Die gegenüberliegenden Flächen erwiesen sich aber als nicht genügend parallel, so dass die Anwendung mehrerer Prismen vortheilhafter blieb.

Soll das Spectrum auf einen Schirm projicirt werden, so darf es nicht zu distrahirt sein, wenn man es auf einmal durch die sämmtlichen Prismen hindurchbringen will. Die Anwendung von Prismen aus recht stark brechendem Flint ($n_B = 1,705\,729$, $n_G = 1.745\,974$) ist deshalb vortheilhaft.

Bei der Versuchsform d) wird das von den verschiedenen Spaltenpunkten ausgehende Licht durch die Linse auf der reflectirenden Fläche gesammelt. Das Licht jedes Spaltenpunktes erhält also einen anderen Incidenzwinkel. Dies schliesst aber nicht aus, dass von einem Spaltenpunkte noch Strahlen unter verschiedener Neigung auf die reflectirende Fläche gelangen, wodurch die Schärfe der Grenzen der Totalreflexion in den Spectren beeinträchtigt wird. Diese Ueberlegung führt zu folgender Anordnung: Die das Sonnenlicht sammelnde Linse L_1, Fig. 14, wird mit einem Spaltenschirm SS

bedeckt. Bevor das Licht auf die reflectirenden Flächen gelangt, geht es noch durch eine Linse L_2, in deren Brennweite der Spaltenschirm *SS* steht. Nun fallen von einem Spaltenpunkt nur parallele Strahlen auf die reflectirenden Flächen, aber von jedem Spaltenpunkt unter anderer Incidenz. Nachdem die Strahlen die Reflexionsprismen *P* und das Prisma mit gerader Durchsicht passirt haben, gelangen sie auf die Linse L_3 von grosser Brennweite, welche in ihrer Brennebene (da sich der Spalt *SS* wie ein unendlich fernes Object verhält) das Spectrum entwirft. Die Linse L_2 ist mit einer Blendung *BB* bedeckt, damit keine Strahlen von *SS* neben den Prismen vorbei auf L_3 gelangen, was zu einer Abbildung des Spaltes *SS* auf dem Spectrum führen würde.[1])

Die beschriebene Anordnung lässt sich ohne weiteres an dem gewöhnlichen Spectralapparat anbringen, wenn man vor den horizontal gestellten Spalt des Collimators eine Sammellinse setzt, deren Brennweite die Länge des Rohres etwas übertrifft. Das Prisma *D* kann dann in das Beobachtungsrohr eingeschlossen oder vor dessen Ocular gesetzt werden.

6. Beobachtet man die angegebenen Vorsichten, so kann man nach dem Princip der Kreuzung einer anomalen Totalreflexion und einer normalen Brechung, wie wir uns kurz ausdrücken wollen, sehr schöne Spectren objectiv darstellen. Je höher die Concentration wird, desto mehr werden die Spectren distrahirt.[2]) Von dem Spectrum einer sehr concentrirten Fuchsinlösung kann man sich eine

1) Man kann dies zur scharfen Einstellung des Spectrums benutzen und nachher erst die Blendung vorsetzen.

2) Solche Spectren bringt man dann nicht mehr ganz durch die Prismen hindurch. Für die Demonstration eignen sich besser geringere Concentrationen. Setzt man dem Alkohol tropfenweise Fuchsinlösung zu, so zeigt sich die erste Spur der Anomalie in einer kaum merklichen Discontinuität der Grenzcurve, die sich allmählich zur vollen Deutlichkeit entwickelt. Die bedeutende Veränderung der ganzen Erscheinung durch die Concentration ist sehr auffallend, und dieser Umstand wird bei messenden Versuchen sehr hinderlich.

gute Vorstellung machen, wenn man sich das Spectrum *R* der Fig. 13 horizontal sehr in die Länge gezogen denkt.

Obwohl wir eigentliche Messungen nicht ausgeführt haben, so können wir doch sagen, dass die auf den Schirm projicirten Spectren mit Hülfe der von Christiansen angegebenen Brechungsexponenten der Fuchsinlösung (und mit Hülfe der Brechungsexponenten unseres Flintglases) sich recht gut voraus construiren liessen.

Es schien uns wünschenswerth, eine so wichtige Thatsache, wie die anomale Dispersion, welche die chemische Natur der Farbenzerstreuung so nahe legt, durch einen leicht ausführbaren und einwurfsfreien Versuch leichter zugänglich und controlirbar zu machen. Die Existenz der anomalen Dispersion können wir nicht bezweifeln. Dagegen müssen wir v. Lang darin vollständig beistimmen, dass das gewöhnliche spectrale Verfahren an bedeutenden Mängeln leidet.[1]) Selbstverständlich bleibt auch die von demselben Physiker angeregte Frage discutirbar, ob die für die normale Dispersion geltenden Gesetze der Totalreflexion und Interferenz auch ohne Modification auf den Fall der anomalen Dispersion Anwendung finden.

VII. *Die Methode des Spectrophors; von J. Reinke.*

Wenn es sich darum handelt, die mechanische oder chemische Wirkung einzelner Abschnitte des Spectrums zu studiren und den Effect verschiedener Strahlengruppen miteinander zu vergleichen, so ist das objective prismatische

1) Schon in der oben erwähnten Mittheilung von Mach und v. Osnobischin wurde darauf hingewiesen, dass die mit stark absorbirenden Flüssigkeiten gefüllten Hohlprismen als beugende Spalten von verschiedener Breite für jede Farbe wirken. Das Verschwinden mancher Fraunhofer'schen Linien (bei Anwendung der gewöhnlichen spectralen Methode) erklärt sich hierdurch ganz ungezwungen, und die bedenkliche Annahme eines „unbestimmten" Brechungsexponenten für das betreffende Licht wird ganz unnöthig.

Spectrum nicht direct anwendbar. Will man z. B. die Vertheilung der calorischen Energie im Sonnenspectrum mittelst der Thermosäule untersuchen, so darf man nicht eine Thermosäule mit einer und derselben gegebenen Bestrahlungsfläche einmal im Blau, ein anderesmal im Gelb oder Roth — unter Abblendung der auszuschliessenden Strahlen — aufstellen, weil die blauen Strahlen durch das Prisma viel stärker dispergirt sind, als die gelben und rothen, und weil man sonst Strahlenbündel verschiedener Concentration miteinander vergleichen würde.

Um diesem Uebelstande der ungleichen Dispersion des prismatischen Spectrums zu entgehen, kann man das Gitterspectrum anwenden; allein dessen Anwendbarkeit ist leider eine beschränkte, weil in vielen Fällen seine Lichtstärke sich unzureichend erweist. Selbst wo das Gitterspectrum mit Erfolg benutzt wurde, bedurfte es der Construction äusserst empfindlicher Instrumente (z. B. des Bolometers), deren Handhabung auch wiederum gerade ihrer grossen Empfindlichkeit wegen mancherlei Schwierigkeiten mit sich bringt.

Es lässt sich aber für diejenigen Fälle, in denen man nicht zum Gitterspectrum zu greifen vermag, durch eine sehr einfache Vorrichtung jeder beliebige Abschnitt des prismatischen Spectrums, eine gleiche und darum vergleichbare Anzahl verschiedener Wellenlängen umfassend, auf gleiche Dispersion bringen, wenn man denselben durch Sammellinsen auf ein gleich grosses Lichtareal zusammenzieht. Ich habe, zunächst für pflanzenphysiologische Zwecke, eine solche Methode zur Anwendung gebracht und derselben bereits an verschiedenen Stellen in meinen Arbeiten[1]) Erwähnung gethan. Weil sich diese Methode zum Studium jeder Art von Lichtwirkung eignet, so nehme ich mir die Freiheit, auch an dieser Stelle eine kurzgefasste Darlegung derselben zu geben.

Ich exemplificire hierbei auf ein Sonnenspectrum, das durch ein achromatisches Objectiv in einem Dunkelzimmer auf einem Schirm entworfen ist, welcher genau in der zur

---

1) J. Reinke, Botan. Ztg. p. 1 ff. 1884; p. 65 ff. 1885. Vgl. auch das Decemberheft 1885 der Ber. d. deutschen Botan. Ges.

Entfernung des Spalts von der projicirenden Linse conjugirten Ebene aufgestellt wurde; zur Dispersion möge ein Flintglasprisma in bestimmter Stellung, etwa der Minimalablenkung für die Linie *E*, benutzt sein.

Der Schirm besteht aus zwei Hälften, die bis zur Berührung einander genähert oder soweit auseinandergezogen werden können, dass das ganze Spectrum hindurchfällt. Unmittelbar hinter dem Schirme ist eine grosse Sammellinse aufgestellt, welche, wenn das ganze Spectrum durch die Oeffnung des Schirmes fällt, dasselbe zu einem weissen Lichtbilde von bestimmter Ausdehnung zusammenzieht; je nachdem ich als Collector eine Kugel- oder Cylinderlinse verwende, ist das weisse Lichtbild oval oder lineal. Durch Veränderung in der Stellung des Schirmes, der als verschiebbares Diaphragma dient, kann ich, wie in dem bekannten Vorlesungsversuche, an die Stelle des weissen ein blaues, grünes u. s. w. Farbenbild treten lassen.

Das Wesentliche meiner Methode liegt nun in der Anwendung einer Dispersionsscala, auf welche die Oeffnung des Diaphragmas eingestellt wird; dieselbe liegt in der Ebene des Diaphragmas, sodass dessen beide Flügel längs dieser Scala verschoben werden können.

Die Scala muss für die Substanz eines jeden Prismas und für jede Ausdehnung des Spectrums besonders hergestellt sein. Sie enthält neben den Fraunhofer'schen Linien — z. B. bei Minimalablenkung eines Flintglasprismas von 60° brechender Kante für *E* eingetragen — als Scalentheile die Wellenlängen der ungleich dispergirten Lichtstrahlen, sodass man in dem von Roth gegen Violett zunehmenden Abstande der Scalentheile einen getreuen Ausdruck für die Dispersion des Spectrums besitzt. Die Adjustirung von Scala und Spectrum wird einfach so ausgeführt, dass die auf ersterer aufgetragenen Fraunhofer'schen Linien genau in die Verlängerung der Linien des Spectrums eingestellt werden, was bei richtiger Ausführung der Scala immer mit einem hohen Grade von Genauigkeit möglich ist. Indem ich jetzt die Oeffnung des Diaphragmas eine bestimmte Anzahl von Scalentheilen (Wellenlängen) umfassen lasse, kann ich nach-

einander ein im Farbenbilde des Collectors aufgestelltes Object beispielsweise mit den Strahlengruppen λ 700 bis λ 650, λ 650 bis λ 600, λ 600 bis λ 550 u. s. w. bestrahlen, und jede Strahlengruppe besitzt die gleiche Concentration (gleiche Dispersion), sodass ich ihre Wirkungen direct zu vergleichen vermag. Natürlich gestattet die Scala jeden beliebigen Spectralbezirk von den übrigen auszusondern.

Ich habe diese Zusammenstellung von Apparaten, deren Zweck es ist, vergleichbare Strahlengruppen des prismatischen Spectrums auf gleiche Dispersion zu bringen, der Kürze halber als Spectrophor bezeichnet.

Will man die Absorption des Glases vermeiden, so kann man einen auf der Oberfläche versilberten Heliostatenspiegel anwenden, an Stelle der projicirenden Linse einen projicirenden Silberspiegel und an Stelle des Collectors ebenfalls einen grossen Glassilberhohlspiegel setzen, das Glasprisma aber gegen ein solches von Quarz oder Steinsalz auswechseln.

Es kann von Wichtigkeit sein, mit dem Spectrophor gleichzeitig mehrere Objecte in verschieden brechbarem Lichte zu bestrahlen; auch das lässt sich leicht ausführen. Um gleichzeitig zwei Objecte verschieden zu beleuchten, bediene ich mich zweier Prismen von etwa 7° brechender Kante (Glaskeile) von 10 × 10 Centimetern Seitenfläche, die in einer Metallfassung mit ihren Kanten so aneinander gefügt sind, dass ihre Vorderflächen in eine Ebene fallen, während die Hinterflächen einen sehr stumpfen Winkel bilden. Diese Prismen werden mit den Vorderseiten unmittelbar an das aus dünnem Metallblech gebildete Diaphragma herangerückt, während die Collectorlinse dicht hinter demselben Aufstellung findet. Will ich z. B. die Wirkung der Spectralabschnitte λ 550 bis λ 500 und λ 500 bis λ 450 miteinander vergleichen, so isolire ich zunächst den ganzen Abschnitt λ 550 bis λ 540 durch das Diaphragma von dem übrigen Spectrum und stelle dann die Berührungslinie der beiden Prismenkanten auf den Theilstrich 500 der Scala ein; der Collector liefert jetzt zwei getrennte Lichtflecke, einen grünen und einen blaugrünen von gleicher Concentration, deren jeder die genannten Wellenlängen umfasst.

Um eine noch grössere Anzahl von Spectralbezirken gleichzeitig zur Wirkung zu bringen, z. B. vier oder sieben, ersetze ich die ganze beschriebene Einrichtung durch ein System von planconvexen Cylinderlinsen, welche durch eine Metallfassung zusammengehalten werden. Die Linsen sind alle von gleicher Brennweite und von verschiedener Breite, welche den zu vergleichenden Spectralabschnitten entspricht; das Spectrum wird direct auf die Planflächen projicirt, in die Fassung des Instruments sind die hauptsächlichsten Fraunhofer'schen Linien eingeritzt, um die Adjustirung bewerkstelligen zu können. Die einzelnen Spectralbezirke ungleicher Dispersion und Breite werden durch die Cylinderlinsen in farbige Lichtstreifen gleicher Breite zusammengezogen. Diaphragma und Scala kommen bei dieser Modification des Spectrophors in Wegfall.

Für verschiedene Zwecke, z. B. um festzustellen, in welchem Grade die verschiedenen Spectralabschnitte bei der Zersetzung von Chlorophyllösungen wirksam sind, hat mir der zuletzt beschriebene Apparat wesentliche Dienste geleistet. Gegen die ersteren bietet er nur den Nachtheil, dass man zu jeder neu abzugrenzenden Combination von Spectralbezirken einen besonderen Satz von Cylinderlinsen anfertigen lassen muss.

VIII. *Ueber den Zusammenhang der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten mit ihrem Molecularvolumen; von R. Eötvös.*

Vor ungefähr zehn Jahren habe ich eine Methode zur Beobachtung der Capillaritätsconstanten ersonnen, welche es ermöglichte, die Gestalt der Oberfläche ruhender Flüssigkeiten in ihrer ganzen Ausdehnung zu untersuchen, und die mir deshalb zur Prüfung der Resultate der Capillaritätstheorie als besonders geeignet schien. Letzteres war auch das Ziel, welchem ich ursprünglich zustrebte; doch erweiterte sich bald das Feld meiner Untersuchungen: die Erscheinungen der

Electrocapillarität, die Frage nach der sogenannten Wirkungssphäre drängten sich mir unwillkürlich auf und fanden theilweise auch ihre Lösung.

Unterdessen gelang es mir, die Oberflächenspannung der Flüssigkeiten auf beliebig lange Zeit unverändert zu erhalten, sodass ich ihre wahren Werthe mit Sicherheit bestimmen konnte. Nach Beseitigung dieses hauptsächlichen Hindernisses konnte ich mich, besonders angeregt durch die Untersuchungen des Hrn. van der Waals an die wichtigste Frage dieses Gebietes heranwagen, nämlich den Zusammenhang der Oberflächenspannung mit der chemischen Zusammensetzung der Flüssigkeiten zu suchen.

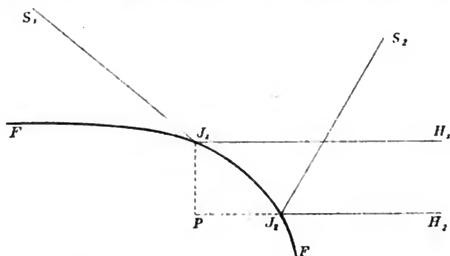
Die hauptsächlichsten Resultate meiner bisherigen Untersuchungen habe ich wohl von Zeit zu Zeit der ungarischen Academie der Wissenschaften in Form kurzer Mittheilungen vorgelegt, doch zögerte ich mit ihrer ausführlichen Veröffentlichung, da sich mir mit jedem neuen Resultate auch neue Aufgaben stellten, deren Lösung mir ebenfalls wünschenswerth schien. Doch das rege Interesse für alle Fragen bezüglich des Zusammenhanges der physikalischen und chemischen Eigenschaften der Körper, welches in neuerer Zeit eine Reihe sorgfältiger Arbeiten hervorrief, veranlasst mich, die Resultate jenes Theiles meiner Untersuchungen, welcher sich auf diese Frage bezieht, im Auszuge zu veröffentlichen. Eine vollständigere Ausarbeitung meiner Untersuchungen soll später folgen.

I. Neue Methode zur Bestimmung der Capillaritätsconstanten.

Zur Bestimmung der Capillaritätsconstante bediene ich mich seit dem Jahre 1875[1]) einer Methode, welche ich die Reflexionsmethode nennen will. Im wesentlichen besteht diese in Folgendem. Auf die Oberfläche *FF* der Flüssigkeit fallen zwei von den Lichtquellen S_1 und S_2 ausgehende Strahlenbündel $S_1 J_1$ und $S_2 J_2$, welche, an derselben reflectirt, in das horizontal gestellte Fernrohr eines Kathetometers gelangen. Im Gesichtsfelde des Fernrohres erscheinen dann

1) Mitgetheilt in „Müegyetemi Lapok", 1. 1875. Budapest.

zwei horizontale Lichtstreifen, welche die Lage jener Theile der Oberfläche kennzeichnen, welche die von dem einen, resp. dem anderen einfallenden Lichtbündel herrührenden Strahlen in horizontaler Richtung reflectiren. Die Neigung der Oberfläche in den Punkten J_1 und J_2 lässt sich aus der Richtung der einfallenden Strahlen mit Hülfe des Reflexionsgesetzes bestimmen. Die verticale Entfernung $J_1 P$ dieser Punkte wird mit dem Kathetometer gemessen. Mit Hülfe dieser durch die Beobachtung bestimmter Grössen lässt sich die Capillaritätsconstante aus den für die betreffende Oberfläche durch die Theorie gegebenen Gleichungen berechnen.



Zur Erklärung möge das Beispiel der capillaren Cylinderfläche dienen, welches von einer Flüssigkeit längs der ebenen Seitenfläche eines grösseren Gefässes gebildet wird Die Theorie gibt für dieselbe folgende Gleichung:

$$z = a\sqrt{2}\sin\frac{\vartheta}{2},$$

wo a die Quadratwurzel aus der Capillaritätsconstante, z die von der Niveauebene abwärts gerichtete verticale Ordinate und ϑ den Winkel bedeutet, welchen die Normale der Oberfläche mit der Verticalen bildet. Bezeichnen wir nun mit z_1, ϑ_1 und z_2, ϑ_2 diese Grössen für zwei Punkte der Fläche, so erhalten wir für die Grösse a die Gleichung:

$$a = \frac{z_2 - z_1}{\sqrt{2}\left(\sin\frac{\vartheta_2}{2} - \sin\frac{\vartheta_1}{2}\right)},$$

worin $z_2 - z_1$, sowie auch ϑ_2 und ϑ_1 durch Messung bestimmt werden.

Diese hier in kurzen Umrissen angedeutete Methode habe ich sowohl an capillaren Cylinderflächen, als auch an Rotationsflächen verwerthet. Je nach den Umständen wählte ich die Richtung der einfallenden Strahlen so, dass sie ausserhalb oder innerhalb der Flüssigkeit zur Oberfläche gelangten. Im Falle von Rotationsflächen, wie sie in Röhren mit verhältnissmässig kleinen Durchmessern (etwa 5 bis 20 mm) entstehen, wo uns keine von der Theorie gegebenen Formeln zu Gebote stehen, bestimmte ich die Grösse a durch vergleichende Messungen mit Hülfe von Flüssigkeiten, deren Capillaritätsconstanten mir schon bekannt waren.

Ich habe diese Methode bei einigen speciellen Untersuchungen auch noch in der Weise abgeändert, dass ich statt des Kathetometers ein horizontal verschiebbares, verticales Fernrohr benutzte und damit die horizontale Entfernung zweier Punkte messend, diese zur Berechnung der Constante a verwerthete.

Die Vortheile dieser Methode bestehen in Folgendem:

1. Sie ist unabhängig von jeder Annahme bezüglich des Berührungswinkels, sowie auch von der Art der Benetzung der festen Gefässwände.

2. Ich konnte mit Hülfe derselben Messungen auch an Flüssigkeiten vornehmen, welche in zugeschmolzenen Glasgefässen enthalten, nur mit ihren eigenen Dämpfen in Berührung standen. Hierdurch erreichte ich eine kaum geahnte Constanz der Oberflächenspannung, womit das grösste Hinderniss bei Beobachtung capillarer Erscheinungen gehoben wurde. Messungen an der Oberfläche des Wassers in diesen Gefässen ergaben bei derselben Temperatur auch nach Jahren denselben Werth der Capillaritätsconstante.

3. Diese Methode ermöglichte, die Veränderung der Capillaritätsconstante auch bei Temperaturen zu verfolgen, welche weit über der Siedetemperatur der Flüssigkeit lagen, so z. B. bei Alkohol bis zu 236° C., bei Aethyläther bis zu 190° C. Auch war es möglich, die Capillaritätsconstante con-

densirter Gase, wie jene der Kohlensäure, der Schwefelsäure u. a. zu bestimmen.

4. Die Vergleichung der auf diese Weise gewonnenen Resultate mit den aus Beobachtungen der Steighöhe in capillaren Röhren gewonnenen ergeben auch einen Aufschluss über die Grösse des Contingenzwinkels.

II. Rationelle Begründung des Zusammenhanges der Oberflächenspannung mit dem Molecularvolumen der Flüssigkeiten.

Vergleiche zwischen den physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedener Körper können nicht, wie dies bisher in den meisten Fällen geschah, bei derselben, und zwar willkürlich gewählten Temperatur oder Druck, sondern nur bei solchen verschiedenen Temperaturen gemacht werden, welche für jeden der zu vergleichenden Körper einzeln durch die auf demselben Bezug habenden Grössen bestimmbar sind.

Auf welche Weise dies geschehen kann, zeigte van der Waals, indem er die Körper in übereinstimmenden Zuständen, d. h. bei solchen absoluten Temperaturen verglich, welche gleiche Theile ihrer absoluten kritischen Temperaturen waren. Allein die kritischen Temperaturen bieten einen sehr unsicheren Ausgangspunkt für ähnliche Untersuchungen nicht nur wegen der Schwierigkeit ihrer Bestimmung, sondern auch weil die Möglichkeit einer chemischen Dissociation bei diesen hohen Temperaturen nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann, ja sogar in manchen Fällen mehr als wahrscheinlich ist.

Um diesen Schwierigkeiten auszuweichen, ging ich von einer anders formulirten Definition der übereinstimmenden Zustände aus. Betrachten wir nämlich einen theilweise in flüssigem und theilweise in gesättigtem Dampfzustande befindlichen chemisch homogenen Körper als ein System von Molecülen gleicher Masse, so lässt sich der Zustand desselben durch die Art der Vertheilung seiner Molecüle im Raume bestimmen. Bezeichnet nun v das Molecularvolumen der Flüssigkeit, also den Mittelwerth des Raumes, den ein Molecül in der Flüssigkeit einnimmt, und u dasselbe des ge-

sättigten Dampfes, so kann das Verhältniss v/u zur Bestimmung des Zustandes dienen. Wenn nun dieses Verhältniss für zwei chemisch verschiedene Körper bei entsprechenden Temperaturen T_1 und. T_2 denselben Werth hat, so sind sie auf ähnliche Weise aus ihren Molecülen zusammengesetzt. In solchen Zuständen ähnlicher Zusammensetzung besteht dann für die beiden Körper die Gleichung:

$$\frac{v_1}{u_1} = \frac{v_2}{u_2},$$

welche infolge der auf das Gasvolumen bezüglichen Sätze die Form:

$$\frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2}$$

annimmt, worin p_1 und p_2 die Spannkräfte des gesättigten Dampfes der beiden Körper bei ihren absoluten Temperaturen T_1 und T_2 bedeuten. Aus diesen Gleichungen ist ersichtlich, dass die beiden Körper dann auch im Sinne der van der Waals'schen Festsetzung in übereinstimmenden Zuständen sich befinden.

Ich versuchte nun, Folgerungen aus der Annahme zu ziehen, dass Körper, welche sich im entsprechenden Zustande, also im Zustande ähnlicher Zusammensetzung befinden, auch im mechanischen Sinne ähnlich seien, nämlich bezüglich der zwischen ihren entsprechenden Theilen wirkenden Kräfte und deren Energien.

Betrachten wir nämlich einen Theil der Oberfläche einer Flüssigkeit, welcher durch n-Molecüle bedeckt wird, so ist die auf denselben vom Dampfe ausgeübte Druckkraft:

$$n p_1 v_1^{2/3}.$$

Andererseits ergibt sich die der Oberflächenspannung entsprechende Kraft längs einer Linie, in welcher sich m-Molecüle aneinander reihen, als:

$$m v_1^{1/3} . \alpha_1,$$

worin α_1 die Oberflächenspannung, d. h. die auf die Einheit bezogene Oberflächenenergie bezeichnet.

Bilden wir nun diese Grössen für die entsprechenden, also aus derselben Anzahl der Molecüle gebildeten Theile eines zweiten Körpers, so erhalten wir für dieselben:

$$n p_2 v_2^{2/3} \quad \text{und} \quad m v_2^{1/3} \alpha_2.$$

Aus obiger Annahme folgt dann für übereinstimmende Zustände:

$$\frac{m v_1^{1/3} \alpha_1}{n p_1 v_1^{2/3}} = \frac{m v_2^{1/3} \alpha_2}{n p_2 v_2^{2/3}} \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha_1}{p_1 v_1^{1/3}} = \frac{\alpha_2}{p_2 v_2^{1/3}} .$$

Durch ähnliche Betrachtungen bezüglich der Energien einander entsprechender Theile ergibt sich für übereinstimmende Zustände die Beziehung:

$$\frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}} ,$$

worin μ_1 und μ_2 die Moleculargewichte, L_1 und L_2 die latenten Dampfwärmen bezeichnen.

Bei der Ableitung dieser Sätze habe ich vorausgesetzt, dass die Molecüle der Flüssigkeit mit denen des Dampfes gleiche Massen haben. Flüssigkeiten, für welche dies zutrifft, will ich schlechthin einfach zusammengesetzte nennen. Durch Einführung dieser Benennung können die oben gewonnenen Sätze auf folgende Weise zusammengefasst werden: Besteht für irgend zwei einfach zusammengesetzte Flüssigkeiten bei ihren absoluten Temperaturen T_1 und T_2 die Gleichung:

$$(1) \qquad \frac{v_1 p_1}{T_1} = \frac{v_2 p_2}{T_2} ,$$

so bestehen für dieselben Temperaturen auch die folgenden:

$$(2) \qquad \frac{\alpha_1}{p_1 v_1^{1/3}} = \frac{\alpha_2}{p_2 v_2^{1/3}} \qquad \text{und} \qquad (3) \qquad \frac{\mu_1 L_1}{\alpha_1 v_1^{2/3}} = \frac{\mu_2 L_2}{\alpha_2 v_2^{2/3}} .$$

Ferner erhalten wir durch Verbindung der Gleichungen (1) und (2) auch noch:

$$(4) \qquad \frac{\alpha_1 v_1^{2/3}}{T_1} = \frac{\alpha_2 v_2^{2/3}}{T_2} \qquad \text{und} \qquad (5) \qquad \frac{\alpha_1^3}{p_1^2 T_1} = \frac{\alpha_2^3}{p_2^2 T_2} .$$

Die Gl. (3) enthält einen von Waterston schon im Jahre 1858, aber in unvollkommener Weise, nämlich für beliebige Temperaturen ausgesprochenen Satz. Auch van der Waals stellte zwei hierauf bezügliche Sätze auf, von denen der eine sich nur dadurch von dem durch die Gl. (5) ausgesprochenen unterscheidet, dass darin Druck und Temperatur auf den kritischen Zustand bezogen sind. Dieser letztere Umstand erklärt es auch, warum ihm die Bestätigung nicht gelingen konnte:

Aus den oben abgeleiteten Beziehungen, namentlich jener in Gl. (4) enthaltenen, habe ich noch weitere Folgerungen gezogen, welche den engen und einfachen Zusammenhang des Molecularvolumens mit der Oberflächenspannung noch deutlicher zeigen.

Infolge der Betrachtungen des Hrn. van der Waals gelangen zwei Körper, welche bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 in übereinstimmenden Zuständen sind, wieder in solche, wenn die Zuwächse ihrer Temperaturen mit T_1 und T_2 proportional sind. Für übereinstimmende Zustände folgt daher aus der Gl. (4):

$$T_1 \frac{d}{dt}\left(\frac{\alpha_1 v_1^{2/3}}{T_1}\right) = T_2 \frac{d}{dt}\left(\frac{\alpha_2 v_2^{2/3}}{T_2}\right), \text{ woraus:}$$

$$\frac{d}{dt}(\alpha_1 v_1^{2/3}) = \frac{d}{dt}(\alpha_2 v_2^{2/3}) \tag{6}$$

folgt. Ich habe den Werth dieses Quotienten für Aethyläther in Temperaturintervallen von 0 bis 190° C. sorgfältig bestimmt und konnte keine Veränderlichkeit desselben mit der Temperatur nachweisen. Ist aber dies für einen Körper der Fall, so muss dasselbe infolge der Gl. (6) auch für alle anderen einfach zusammengesetzten Körper in entsprechenden Temperaturintervallen gelten. Untersuchungen an diesen Körpern zeigten auch die Constanz dieses Quotienten innerhalb noch weiterer Temperaturgrenzen.

So gelangte ich zu dem folgenden Satze: Der Quotient $d/dt(\alpha v^{2/3})$ hat für alle einfach zusammengesetzten Flüssigkeiten denselben von der Temperatur unabhängigen Werth, wenigstens bei Temperaturen, welche höher sind, als die in der Mitte zwischen dem absoluten Nullpunkt und der absoluten kritischen Temperatur gelegene.

Selbstverständlich ist damit eine Constanz nur insofern gemeint, als sich dieselbe durch die Genauigkeit meiner bisherigen Beobachtungen nachweisen lässt; dabei ist es nicht ausgeschlossen, dass noch genauere Versuche, namentlich innerhalb weiterer Temperaturgrenzen, eine Abhängigkeit dieser Grösse von der Temperatur zeigen würden. Den Werth dieser Constante fand ich — wie nachstehend ausführlich gezeigt werden soll, gleich 0,227, wobei das Mole-

cularvolumen v durch das Verhältniss des Moleculargewichtes zu der Dichte berechnet wurde, ferner als Einheit der Oberflächenspannung in üblicher Weise jene diente, welche in der Oberfläche der Flüssigkeit längs einer Linie von 1 mm eine Kraft gleich dem Gewichte eines Milligramms bewirkt. Nach dem obigen kann man nun auch:

$$\alpha v^{2/3} = 0{,}227\,(\mathrm{T} - T) \tag{7}$$

schreiben, wo T jene Temperatur bezeichnet, bei welcher $\alpha v^{2/3}$ gleich Null ist. Nach meinen Untersuchungen an Aether, Alkohol, Kohlensäure u. a. scheint diese Temperatur mit der kritischen zusammen zu fallen oder wenigstens nicht weit davon entfernt zu sein.

III. Experimentelle Bestätigung.

Zur experimentellen Bestätigung obiger Sätze stand mir ein sehr reiches Material, und zwar die Resultate von Beobachtungen an 160 verschiedenen, theils organischen, theils anorganischen Flüssigkeiten, zur Verfügung. Ich selbst bestimmte den Werth der Oberflächenspannung für eine Reihe von Flüssigkeiten, namentlich auch für einige condensirte Gase; ausserdem benutzte ich dazu die von R. Schiff in seinen beiden auf die Capillaritätsconstanten bezüglichen Abhandlungen angegebenen Resultate. Die Vergleichung dieser letzteren mit meinen eigenen zeigte nur geringe Abweichungen.

Die erste Frage war, ob die Beobachtungen für Temperaturen, bei welchen die Gleichung (2) besteht, auch die Richtigkeit der Gleichungen (3), (4), (5) und (6) bestätigen. Mit Ausnahme einiger Körper, wie des Wassers, der Alkohole und der Fettsäuren, ergab sich eine befriedigende Uebereinstimmung; die Abweichungen betragen höchstens fünf Procente bei Berechnung der Oberflächenspannung aus meinen eigenen Beobachtungen, sowie auch aus jenen, die in der ersten Abhandlung von Schiff[1]) enthalten sind. Die in der zweiten Abhandlung[2]) desselben Verfassers befindlichen

1) R. Schiff, Lieb. Ann. **223.** p. 47. 1884; Beibl. 8. p. 457. 1884.
2) R. Schiff, Beibl. **9.** p. 559. 1885.

Werthe geben etwas grössere Abweichungen, wie dies auch leicht erklärlich ist, da darin die Werthe der Capillaritätsconstanten für die Siedetemperaturen aus empirischen Formeln durch Extrapolation berechnet wurden.

Das Hauptresultat meiner theoretischen Betrachtungen bestätigte sich ebenfalls. Ich bestimmte den Werth des Quotienten $d/dt(\alpha v^{2/3})$ und fand diesen beispielsweise:

für Aethyläther . . .	von	6	bis	62° C. . . .	0,228
„ „ . . .	„	62	„	120 „ . . .	0,226
„ „ . . .	„	120	„	190 „ . . .	0,221
„ Aethylenbromid . .	„	20	„	99 „ . . .	0,227
„ „ . .	„	99	„	213 „ . . .	0,232
„ Chloroform	„	20	„	60 „ . . .	0,230
„ Quecksilbermethyl .	„	20	„	99 „ . . .	0,228
„ Kohlenstoffoxychlorid	„	3	„	63 „ . . .	0,231
„ Kohlendioxyd . . .	„	3	„	31 „ . . .	0,228
„ Schwefelkohlenstoff .	„	22	„	78 „ . . .	0,237
„ Schwefelsäure . . .	„	2	„	60 „ . . .	0,230

Werthe, welche von diesen um nicht mehr als 0,02 abweichen, ergeben sich auch aus den von Schiff gewonnenen Beobachtungsresultaten.

Die oben angeführten Körper, nämlich das Wasser, die Alkohole und die Fettsäuren, bilden auch hier die Ausnahmen. Diese unterwarf ich einer genaueren Prüfung; den theoretischen Erörterungen gemäss können dieselben durch die Annahme erklärt werden, dass die betreffenden Körper im untersuchten Temperaturintervalle nicht einfach zusammengesetzt seien, dass also ihre Molecüle im flüssigen Zustande nicht die gleiche Masse wie im Dampfzustande haben. Es ist dies entweder auf die Weise möglich, dass die Flüssigkeit aus solchen gleichen Molecülen besteht, welche gleiche Vielfache der dampfbildenden Molecüle sind, oder aber dass die Flüssigkeit aus einem Gemenge solcher verschiedener Molecüle besteht, welche verschiedene Vielfache der dampfbildenden sind.

Ist aber bei einer Flüssigkeit in irgend einem Temperaturintervalle das erstere der Fall, so muss voraussichtlich beim Uebergang zu anderen Temperaturen der zweite Fall eintreten. Jedenfalls muss dann bei der Erwärmung bis zur

kritischen Temperatur eine Zersetzung der zusammengesetzten Molecüle der Flüssigkeit in solche des Dampfes stattfinden, da ja bei dieser Temperatur beide gleich werden.

Bei dieser Art physikalischer Zersetzung, welche von der chemischen Dissociation wohl zu unterscheiden ist, bleibt es noch immer möglich, dass die zusammengesetzten Molecüle einer Flüssigkeit auch innerhalb grösserer Temperaturintervalle unverändert bleiben, oder dass ihre Zersetzung plötzlich, vielleicht bei der kritischen Temperatur selbst, vor sich geht.

Ich untersuchte nun das Verhalten des Aethylalkohols, und zwar bis zu seiner kritischen Temperatur, und fand als Werth des Quotienten $d/dt(a v^{2/3})$:

von 21 bis 78° C.	0,104	von 138 bis 168° C.	0,183
„ 78 „ 108 „	0,136	„ 168 „ 199 „	0,202
„ 108 „ 138 „	0,159	„ 199 „ 236 „	0,226

Diese Zahlen scheinen dafür zu sprechen, dass die Molecüle dieser Flüssigkeit bei niederen Temperaturen zusammengesetzt sind und bei der Erwärmung eine stetig vor sich gehende Zersetzung erleiden, welche bei der Temperatur von 200° C. beendet ist, da von dieser Temperatur an der Quotient den normalen Werth annimmt, entsprechend dem aus der Dampfdichte sich ergebenden Moleculargewichte.

Für Wasser ergeben sich mit Zugrundelegung der Formel H_2O Werthe, welche auffallend klein sind; versuchsweise berechnete ich daher den Werth des Quotienten mit Hülfe der Annahme doppelter Molecüle, und es ergaben sich für denselben folgende Werthe:

von 3 bis 40° C.	0,159	von 100 bis 150° C.	0,228
„ 40 „ 100 „	0,180	„ 150 „ 210 „	0,227

Dem entsprechend wären die Molecüle des flüssigen Wassers zwischen 100° und 210° C. gleich den doppelten Molecülen des Dampfes, bei niederen Temperaturen aber noch grösser. Für Temperaturen über 210° C. konnte ich keine Beobachtungen mehr anstellen, da bei diesen die das Wasser enthaltenden Glasgefässe angegriffen wurden.

Aus der Reihe der Fettsäuren untersuchte ich besonders

die Essigsäure und erhielt mit Zugrundelegung der Formel $C_2H_4O_2$ die Werthe:

von	21	bis	107° C.	. . .	0,132
„	107	„	160 „	. . .	0,132
„	160	„	230 „	. . .	0,138

Benutzen wir aber die Formel $2C_2H_4O_2$, so wird der Werth des Quotienten 0,211; es scheint demnach, dass die Molecüle der Essigsäure dieser zweiten Formel entsprechen, was wegen der anomalen Dampfdichte derselben auch wahrscheinlich ist.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass ich auch am Quecksilber Messungen vorgenommen habe; ich erhielt für dasselbe zwischen 0° und 300° C. den Werth 0,18. Dazu ist aber zu bemerken, dass sich dabei das Quecksilber in einem Temperaturintervalle befand, welches ausserhalb jener Grenzen liegt, innerhalb deren die Gültigkeit meines Satzes ausgesprochen wurde.

Auch Gemische von Aether und Schwefelkohlenstoff unterwarf ich der Untersuchung und fand die oben abgeleiteten Sätze auch durch diese bestätigt, wobei als Molecularvolumen der Mittelwerth $v_1 + kv_2 : 1 + k$ der beiden Molecularvolumina v_1 und v_2 genommen wurde bei dem Mischungsverhältnisse k.

IX. *Ueber die Abweichung des Sauerstoffs von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken; von Christian Bohr in Kopenhagen.*

(Hierzu Taf. IV Fig. 18 u. 19.)

Bei einer Reihe absorptiometrischer Bestimmungen, die ich im Laufe der letzten Jahre über die Dissociation des locker gebundenen Sauerstoffes im Oxyhämoglobin ausgeführt habe, zeigten die unter niedrigen Sauerstoffdrucken angestellten Versuche immer Unregelmässigkeiten, die sich trotz aller angewendeten Mühe nicht entfernen liessen. Indem ich nach dem Grunde dieser Unregelmässigkeiten forschte, wurde ich darauf geführt, denselben zu suchen in der für alle

solche Versuche nothwendigen Umrechnung des Volumens des Gases von dem Drucke, worunter es vor der Absorption gemessen wurde, in den nach der Absorption vorhandenen geringeren Druck.

Die Umrechnung wurde natürlich nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze vorgenommen. Es entstand somit die Aufgabe, zu untersuchen, mit welcher Genauigkeit der Sauerstoff bei niedrigen Drucken dem genannten Gesetze folgt, um dadurch womöglich Daten zur Berechnung der Dissociationsversuche zu gewinnen. So entstand die vorliegende Untersuchungsreihe, durch welche, so weit ich sehe, unzweifelhaft erwiesen ist, dass der Sauerstoff bei den genannten Drucken bedeutend von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze abweicht. Im Verlauf der Versuche zeigte sich ferner regelmässig das unerwartete Phänomen, dass die Curve, welche die Abhängigkeit zwischen dem Volumen und der Spannung ausdrückt, bei einer bestimmten Grösse der letztgenannten eine stark ausgesprochene Discontinuität darbot, ein Verhalten, welches den Gedanken auf eine hier stattfindende Veränderung der molecularen Zusammensetzung des Sauerstoffes lenken musste. Auf die nähere Bestimmung dieses Punktes der Curve, die, wie es mir schien, ein grosses Interesse darbot, wurde daher bei den Versuchen eine besondere Rücksicht genommen.

Die in der Literatur vorliegenden Mittheilungen über die Anwendbarkeit des Boyle-Mariotte'schen Gesetzes auf Sauerstoff und Sauerstoffmischungen bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre beschränken sich, was den reinen Sauerstoff betrifft, auf einige Versuche von Siljeström[1]) zwischen ca. 770 mm und 18 mm Druck. Er findet bei abnehmenden Drucken eine grössere Dichtigkeit des Gases, als das Boyle-Mariotte'sche Gesetz verlangt; denselben Erfolg gaben auch Versuche mit der atmosphärischen Luft. Die verwendeten Methoden dürften indessen kaum genügend sein, um weitere Folgerungen auf diese Versuche zu bauen.

Was die atmosphärische Luft betrifft, so hat Reg-

1) Siljeström, Pogg. Ann. **151.** p. 451. 1874.

nault[1]) drei Bestimmungen zwischen einem Drucke von einer Atmosphäre und von circa 300 mm ausgeführt, die alle eine in dieselbe Richtung gehende Abweichung von dem Mariotte'schen Gesetze gaben; die Grösse dieser Abweichung lag jedoch nach seiner Anschauung innerhalb des Gebietes möglicher Fehlerquellen. Weitere Versuche über diese Frage hat Regnault[2]) nicht ausgeführt; dagegen hat Mendelejeff[3]) eine Reihe von Messungen veröffentlicht über die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft bei verschiedenen Drucken unterhalb einer Atmosphäre. Die Versuche, die mit sorgfältiger Rücksichtsnahme auf die möglichen Fehlerquellen ausgeführt sind, gaben immer Abweichungen von dem Mariotte'schen Gesetze in der Richtung, dass die Dichtigkeit bei abnehmendem Druck grösser war, als sie nach dem genannten Gesetze sein sollte. Die in Mendelejeff's Abhandlung ausgeführten Zahlenwerthe reichen von circa 650 bis 15 mm.

Bei noch niedrigeren Drucken hat Krajewitsch[4]) vor kurzem nach einer besonderen Methode Bestimmungen ausgeführt, die, was die vorliegende Frage betrifft, in dieselbe Richtung gehen, wie die von Mendelejeff. Der Verfasser bemerkt selbst, dass die quantitativen Resultate seiner Versuche nicht sehr genau sind, wogegen die qualitativen keinen Zweifel zulassen.

Zu einem anderen Resultate ist Amagat[5]), der die Frage einer sorgfältigen Prüfung unterworfen hat, gekommen. Er findet, dass die Abweichungen der atmosphärischen Luft vom Boyle-Mariotte'schen Gesetze bei niedrigen Drucken zu klein und unregelmässig sind, als dass man sie mit Sicherheit als festgestellt betrachten kann.

---

1) Regnault, Mém. de l'Inst. de France. **21.** p. 139. 1847.

2) Regnault, l. c. p. 415.

3) Mendelejeff u. Kirpitschoff, Ann. de chim. et de phys. **2.** p. 427. 1874. Mendelejeff u. Hemilian, Ann. de chim. et de phys. **9.** p. 111. 1876.

4) Krajewitsch, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **14.** p. 60. 1884. Citat nach Beibl. **9.** p. 315. 1885.

5) E. H. Amagat, Ann. de chim. et de phys. (5) **28.** p. 480. 1883.

Meine Versuche geben für den Sauerstoff zwischen der Spannung 0,1 und 15 mm eine Abweichung vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz; die Richtung der Abweichung ist mit derjenigen identisch, welche die meisten der oben citirten Autoren für die atmosphärische Luft angegeben haben.

Bei einer grösseren Reihe von Vorversuchen, auf die ich hier näher einzugehen keinen Grund finde, habe ich verschiedene Apparate angewendet, darunter auch einen, welcher in mehreren Hinsichten mit dem von Amagat übereinstimmte; ich wurde aber bei den Versuchen dazu geführt, auf immer grössere Einfachheit der benutzten Apparate hinzustreben, um es dadurch möglich zu machen, die benutzten Gefässe mit Quecksilber auszukochen.

Besonders nothwendig ist dies für das Rohr, durch welches das Quecksilber bei Volumenveränderung der eingeschlossenen Gasmenge aus- und eintritt, weil eine absolute Trockenheit der Wände dieses Rohres natürlich unentbehrlich ist.

Das Verfahren, das ich bei den endgültigen Versuchen verwendete, war im wesentlichen folgendes:

Der Arbeitsraum war ein gegen Norden gelegenes Zimmer im Kellergeschoss des Universitäts-Laboratoriums in Kopenhagen. Seine Temperatur schwankte sehr wenig. An einer Stelle des Fussbodens war ein Granitblock eingelassen und mit Cement umgossen. In einer in den Stein gebohrten Vertiefung war ein Eisenrohr eingelassen, das vermittelst Klammern den in der Figur 18 abgebildeten Apparat trug. Nur die Kugel *A* wurde von einem besonderen, neben dem Steine aufgestellten Stativ gehalten. Der Apparat selbst bestand aus dem 500 mm hohen U-Rohr *B*, das unten durch den Hahn *C* abgeschlossen war. Dieser Hahn stand durch einen Kautschukschlauch mit der Quecksilberkugel *A* in Verbindung. Durch Heben oder Senken der Kugel *A* (während der Hahn *C* geöffnet wurde) konnte das Quecksilberniveau in *B* nach Belieben eingestellt werden. In jedem der beiden Schenkel des U-Rohres war ein Barometerrohr (α und β) von der in der Figur gezeichneten Form angebracht. Diese Barometerröhren waren mit Sorgfalt in gewöhnlicher Weise an der Hagen'schen Pumpe ausgekocht. In der einen unten

citirten Versuchsreihe war der Durchmesser der beiden Röhren 18,5 mm (diese Röhren werden in dem Folgenden Rohr Nr. 1 genannt); in der anderen Versuchsreihe war der Durchmesser der beiden Röhren 32 mm (Rohr Nr. 2).

Auf einem der Rohre (α) war eine Eintheilung, welche Rohr Nr. 2 in sieben, Rohr Nr. 1 in vier beinahe gleiche Abschnitte theilte; für jeden Theilstrich der Eintheilung war das Volumen genau bestimmt. Die Feuchtigkeit der Atmosphäre wurde vom Rohre *B* ferngehalten, indem seine beiden Oeffnungen mit Kautschukmembranen überbunden waren. Durch dieselben waren ausser den Barometerröhren noch zwei weitere Glasröhren gesteckt, welche mit der atmosphärischen Luft durch das Chlorcalciumrohr *E* in Verbindung standen.

Zu Anfange des Versuches wurden einige Blasen völlig trockenen Sauerstoffes in das Rohr α eingeführt, und nachdem man den ganzen Apparat lange genug sich selbst überlassen hatte, um sicher zu sein, dass er die Temperatur der umgebenden Luft angenommen, wurde mit einem Kathetometer, das auf denselben Granitblock aufgestellt war, welcher den oben beschriebenen Apparat trug, zur Ablesung geschritten. Abgelesen wurde der Unterschied zwischen dem Quecksilberstand im Rohre α und dem Barometer β; zur selben Zeit wurde der Abstand des Quecksilbermeniscus in α vom nächsten Theilstrich, zur Bestimmung des Volumens abgelesen. Darauf wurde das Quecksilberniveau im U-Rohr *B* verändert, bis das Quecksilber in dem Rohre α sich auf einen anderen Theilstrich einstellte, und der Unterschied der Höhe zwischen dem Stand im Rohre α und dem Barometer wurde wieder abgelesen. Indem man auf diese Weise von einem Theilstrich zum anderen ging, fand man eine Reihe von Drucken und entsprechenden Volumen für dieselbe Gasmenge. Hierauf wurden wieder einige Sauerstoffblasen ins Rohr α hineingeführt und eine Reihe zusammengehöriger Werthe bestimmt. Durch Einführung einer passenden Menge Sauerstoffes gelang es in dieser Weise, die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck zu bestimmen für einen Werth des letztgenannten zwischen 0,1 und 15 mm.

Wie einfach das Verfahren auch scheint, muss man doch Rücksicht auf einige Fehlerquellen nehmen, falls die Bestimmungen Anspruch auf grosse Genauigkeit machen sollen.

1. Der verwendete Sauerstoff wurde durch Erwärmen von reinem Quecksilberoxyd dargestellt; zu diesem Zwecke wurde das Quecksilberoxyd als eine ziemlich gleichmässige Schicht in ein gewöhnliches Verbrennungsrohr gefüllt, dessen eines Ende zugeschmolzen war, während das andere vermittelst eines dickwandigen Kautschukschlauches mit einem Capillarrohre in Verbindung gesetzt war, das mit seinem umgebogenen Ende unter Quecksilber mündete.

Nachdem das Verbrennungsrohr in einen Verbrennungsofen für Elementaranalyse gelegt worden war, wurde es auf einer beschränkten Strecke erwärmt, indem man am hinteren Ende des Rohres anfing, bis alles im erwärmten Stück befindliche Quecksilberoxyd verschwunden war. Da die Menge des Quecksilberoxyds im ganzen Rohre annähernd bestimmt war, konnte man durch die Länge der gebrauchten Strecke einen ungefähren Ueberschlag über den schon entwickelten Sauerstoff haben.

Dies war nothwendig, um zu wissen, wann die im Apparat sich befindende atmosphärische Luft wahrscheinlich als vertrieben zu betrachten war; es wurde keine besondere Vorlage angewendet, da das destillirte Quecksilber Platz genug im vordersten Ende des Verbrennungsrohres fand.

Wenn einige Liter des Sauerstoffs entwichen waren, wurde dasselbe in einem Bunsen'schen Quecksilbergasometer gesammelt. Mein Gasometer wich nur insofern von der Form, die in den „Gasometrischen Methoden" beschrieben wird (1877 p. 23), ab, als die Kautschukverbindung am oberen Ende des Gasometers von Quecksilber umgeben war. Das Rohr, durch welches das aufgesammelte Gas während des Gebrauches aus dem Gasometer geleitet wurde, war ein sehr enges Capillarrohr, sodass die langsam austretenden Blasen beim Atmosphärendrucke nur eine Grösse von circa 0,01 ccm hatten. Um die Luft zu trocknen, war ein etwas weiteres Rohr, das Phosphorsäureanhydrid enthielt, zwischen das Gasometer und das Capillarrohr eingeschaltet.

Die austretende Luft kam auf diese Weise während längerer Zeit mit dem Phosphorsäureanhydrid in Berührung und muss deshalb vollständig trocken gewesen sein. Sollte der Sauerstoff aus dem Gasometer ins Rohr α übergeführt werden, so wurde, bei den Versuchen mit dem engeren Rohre (Nr. 1), dieses aus dem U-förmigen Rohre *B* genommen und in eine Eisenschale mit Quecksilber gesetzt, die durch eine Gasflamme über 120° C. erwärmt wurde, um auf diese Weise die Feuchtigkeit der Quecksilberoberfläche und der Schale zu vertreiben. Durch das erwärmte Quecksilber wurde erst etwas Sauerstoff aus dem Gasometer geleitet, um die atmosphärische Luft aus dem Phosphorsäureanhydridrohre zu vertreiben, und dann eine passende Anzahl von Blasen in das Rohr geleitet. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde das Rohr wieder aus der Eisenschale in das U-förmige Rohr übertragen, wo die Ablesung stattfand.

Bei der Versuchsreihe mit dem Rohre Nr. 2 war das Verfahren ungefähr dasselbe. Nur wurde hier das Erwärmen bis 120° C. unterlassen.

2. Die Bestimmung der den Theilstrichen des Rohres entsprechenden Volumina ist für jeden Theilstrich durch wiederholtes Auswägen mit Quecksilber direct ausgeführt, unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln, was die Temperatur betrifft, und mit Anbringung einer Correction für die Krümmung des Meniscus nach Bunsen's Methode (Gasometrische Methoden 1877, p. 35). Wenn der Quecksilberstand, wie es am öftesten der Fall war, nicht genau einem Theilstrich entsprach, wurde der Abstand bis zu dem nächsten Theilstrich durch Messung mit dem Kathetometer bestimmt, wonach eine für diesen Abstand entsprechende Correction eingeführt wurde.

Ein besonderer Versuch zeigte, dass die angewendeten Röhren bei einer Variation des inwendigen Druckes von beinahe einer Atmosphäre ihr Volumen nicht merkbar veränderten. Die auf die obige Weise ausgeführten Volumbestimmungen können wahrscheinlich nur mit kleinen Fehlern behaftet sein, die im Vergleich mit den durch die Druckmessung eingeführten als verschwindend gelten müssen.

3. Was die Bestimmung der Temperatnr während der Versuche betrifft, so ist Folgendes zu bemerken: Das Zimmer, in welchem der Apparat aufgestellt war, und in welchem sich bis für die kurze Zeit der Ablesungen niemand aufhielt, hatte eine sehr konstante Temperatur, die ganze Tage hindurch nur innerhalb weniger Zehntel eines Grades varirte. Wenn dann mehrere Ablesungen desselben Luftvolumens, mit Pausen von Stunden gemacht, denselben Werth für den Quecksilberstand im Rohr und für die Lufttemperatur in der unmittelbaren Nähe des Apparates gegeben hatten, so war die Annahme gerechtfertigt, dass der ganze Apparat die abgelesene Temperatur hatte. Auf die Vortheile, welche eine Umgebung des Rohres mit Wasser zu leisten scheint, habe ich aus folgenden Gründen verzichtet. Ursprünglich liess ich bei einer längeren Reihe einleitender Versuche den obersten erweiterten Theil der beiden Rohre (α und β) in einen mit Glasscheiben versehenen Wasserkasten hineinragen. Es gelang mir indessen nicht, eine überall so gleichmässige Glasscheibe und eine so vollständig normale Einstellung derselben zu erlangen, dass ich bei Ablesung mit dem Kathetometer durch das Glas hindurch Fehler von mehreren Hunderteln von Millimetern vermeiden konnte. Natürlich wird es möglich sein, wenn alles mit besonderer Sorgfalt eingerichtet wird, die Fehler wegzuschaffen; es ist aber sehr schwierig, und man darf sich auf solche Messungen nicht verlassen, wenn man sich nicht vorher durch directe Proben an verschiedenen Stellen der Glasscheibe versichert hat, dass keine störende Verschiebung des Bildes stattfindet.

Bei solchen directen Versuchen durch Vergleichung des Standes zweier im Wasserkasten angebrachten Normalbarometer wurde ich auf diesen Fehler aufmerksam. Wegen der Schwierigkeit, den Fehler zu corrigiren (da er ja an verschiedenen Stellen des Glases verschieden sein kann), gab ich es auf, die Rohre in Wasser zu tauchen. Ferner haben mir vorläufige Versuche gezeigt, dass der Ausdehnungscoëfficient bei niedrigen Drucken sich nicht sehr bedeutend von dem für höhere Drucke gefundenen ($^1/_{273}$ für jeden Grad) entfernte. Hieraus folgt, dass bei den höchsten der untersuchten

Drucken eine Aenderung von 0,1 Grad eintreten konnte, ohne dass die dadurch verursachten Veränderungen bei den Ablesungen zu merken sind, deren Genauigkeit man nicht über 0,01 mm setzen durfte. War aber der Druck bis auf ein Paar Millimeter gesunken, so wurden Variationen der Temperatur bis zu einem ganzen Grad nicht bemerkbar. Da nun bei gehöriger Vorsicht Schwankungen der Zimmertemperatur von mehr als 0,1 Grad während einer Ablesungsreihe vermieden werden konnten, so wurde durch ein Umgeben der Rohre mit Wasser keine bemerkbare Vergrösserung der Genauigkeit der Versuche erreicht. Es war daher richtiger, durch Weglassen des Wasserkastens die Gefahr der damit verbundenen Fehlerquellen zu vermeiden.

4. Bei Bestimmung der Spannung der eingeschlossenen Luft kommt zuerst in Betracht die Genauigkeit, mit der es überhaupt möglich ist, mit dem angewendeten Kathetometer zu messen. Hat man hinreichende Uebung, so wird man ohne Schwierigkeit mit einem guten Instrumente 0,01 mm ablesen können. Bei den hier vorliegenden Versuchen, wo nur kleinere Abstände zu bestimmen gewesen sind, konnte die wechselseitige Uebereinstimmung der Scala an verschiedenen Stellen durch Vergleich mit dem Nonius gesichert werden. Durch Bestimmung der besonders bemerkbaren Punkte hat man dafür gesorgt, dass Ablesungen an verschiedenen Stellen der Scala stattgefunden haben.

Schwieriger war es, den obersten Rand des Quecksilbermeniscus völlig genau in den Focus des Fernrohres einzustellen. Wenn nicht die grösste Vorsicht angewendet wird, ist man hierdurch den gröbsten Irrthümern ausgesetzt. Das untenstehende Verfahren hat sich bei dem 18,5 mm weiten Rohre brauchbar gezeigt. Das Rohr wurde überall, mit Ausnahme zweier schmalen, diametral entgegengesetzten Längsstreifen, mit schwarzem Papier bekleidet. Der hintere Streif, welcher der Lichtquelle zugewendet war, wurde mit geöltem Papier überklebt; hinter diesem konnte ein Schirm längs der Hinterfläche des Rohres auf und ab bewegt werden; dieser Schirm wurde auf solche Weise eingestellt, dass der Abstand zwischen seinem unteren scharfen Rande und dem

Meniscus nur circa 0,1 mm war. Man sah dann im Fernrohre durch den vordersten Streif den Meniscus schwarz ohne Spur von irgend einem Reflex, und sein oberer Rand bildete einen scharfen Gegensatz zum matt erleuchteten geölten Papier. Auch der vorderste Streif konnte, um das unnöthige Licht fernzuhalten, in verschiedener Ausdehnung mit einem Schirm überdeckt werden. Diese Beobachtungsweise erlaubt eine besonders scharfe Einstellung. Man muss nur darauf achten, dass der alleroberste Theil der Wölbung des Meniscus nicht durch das von oben kommende Licht beleuchtet wird, in welchem Falle derselbe wegen der spiegelblanken Quecksilberoberfläche leicht übersehen werden kann. Dieses wird am leichtesten geprüft, indem man das Fadenkreuz des Fernrohres auf den vermutheten oberen Rand des Meniscus einstellt und dann den hintersten Schirm noch ein wenig senkt. Dieses darf keine Aenderung in der Lage des Meniscusrandes geben.

Beim 32 mm weiten Rohre erhielt ich indessen selbst auf diese Weise kein sicheres Resultat. Trotz lange fortgesetzter Uebung gelang es mir durch keine Beleuchtungsweise, zuverlässige Bestimmungen zu erlangen. Es waren immer Unsicherheiten von einigen Hunderteln von Millimetern vorhanden, und zuweilen wurden noch gröbere Fehler begangen. Ich führte dann eine kleine Glaskugel in jedes der Rohre (α und β) ein (Fig. 18), um dadurch eine Einstellungsmarke zu gewinnen.

Das Verfahren hierbei war folgendes: Beide Rohre wurden in eine Eisenschale mit Quecksilber gestellt, die bis auf 120° erwärmt wurde. Gleichzeitig wurden in unmittelbarer Nähe zwei kleine Glaskugeln (jede vom Gewicht 0,04 g und vom Volumen 0,07 ccm) bis ca. 400° erwärmt. Mit einer Eisenpincette wurde jede der Glaskugeln so schnell wie möglich unter das erwärmte Quecksilber getaucht, worauf man sie in ihr Rohr aufsteigen liess. Es kam jetzt darauf an, die Glaskugeln, welche auf der fast planen Oberfläche des Quecksilbers schwammen, gerade in die Mitte des Rohres zu bringen. Letzteres wurde erreicht, indem man die äussere Seite des Rohres ein paarmal mit einem wollenen Läppchen

leicht bestrich. Nach einiger Zeit stellte sich die Glaskugel gerade mitten ins Rohr und strebte immer dahin, wenn sie durch kleine Erschütterungen in Bewegung gesetzt wurde. Beim scharfen Einstellen des Fernrohres auf den Rand der Kugel hatte man eine Sicherheit dafür, die Mitte des Rohres im Focus zu haben. Die Oberflächenlinie, die man gleichzeitig deutlich sah, war also der oberste Rand des Meniscus. Die Einstellung des Fadenkreuzes wurde übrigens durch die scharfe Grenzlinie zwischen dem Glaskugelrand und dem Meniscus erleichtert. Auf diese Art gelang es, die Messung mit hinlänglicher Genauigkeit auszuführen. Nach meinem Ermessen scheint es mir indessen, dass die Einstellung sich mit weit grösserer Präcision beim engeren Rohr (Nr. 1) ausführen lässt.

Die oben beschriebenen Ausführungen der einzelnen Ablesungen, besonders ihre häufige Wiederholung, machen den Einfluss der Schwankungen des atmosphärischen Druckes unschädlich.

Auf die capillare Depression war bei dem 32 mm weiten Rohre keine Rücksicht zu nehmen. Bei dem 18,5 mm weiten Rohr zeigten besondere Messungen (verglichen mit einer directen Bestimmung der Depression in einem gleichweiten Glasrohre), dass die Correction den unvermeidlichen Ablesungsfehler des Kathetometers nicht erreichte, weshalb sie ganz fortgelassen wurde. Ihre Einführung würde übrigens die Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze noch grösser erscheinen lassen.

Die Aufmerksamkeit wurde ferner auf den Fehler gelenkt, welcher davon herrühren konnte, dass die Quecksilbersäulen in den beiden Röhren verschiedene Temperaturen hatten, indem ein Unterschied der Temperatur auf 0,1° C. bei einer Quecksilbersäule von 760 mm einen Unterschied im Druck von ca. 0,01 mm bedingt. Nach dem oben Angeführten über die Temperatur des Versuchszimmers und der Ablesungsweise sieht man, dass eine solche Gefahr nicht vorhanden war. Bei Anwendung künstlicher Beleuchtung waren die Rohre immer durch Schirme geschützt.

Die Barometer sind vor der Sauerstoffeinleitung auf

etwa zurückgebliebene Luft in folgender Weise geprüft: das Quecksilber in dem einen Rohre (α) wurde durch Aenderung des Niveaus in B in verschiedene Höhen eingestellt, während das Quecksilber im anderen Rohre (β) durch Heben oder Senken dieses Rohres immer an einer bestimmten Stelle im Rohre gehalten wurde. Wäre eine messbare Luftmenge in einem der Rohre gewesen, so hätte nicht die Kathetometerablesung, wie es der Fall war, überall genau dieselbe Höhe für beide Rohre gegeben.[1])

5. Die in den untenstehenden Versuchstabellen an mehreren Stellen aufgeführten zurückgehenden Controlversuche (siehe z. B. 1 B, 6 und 18) zeigen mit vollständiger Sicherheit, dass das Quecksilber während des Versuches keinen Sauerstoff absorbirte. Dieses war schon aus dem Umstand ersichtlich, dass die Quecksilberoberfläche in dem Rohre mit Sauerstoff während des ganzen Versuches vollständig blank blieb; das Quecksilber legte sich, wenn es im Rohre auf und ab bewegt wurde, überall an die Wand als Spiegel.

Während des Hinaufsteigens der Sauerstoffblasen durch das Rohr, zu Beginn des Versuches, wurde dagegen zuweilen ein wenig Quecksilber oxydirt, was sich durch hier und da eintretende kleine Flecken am Rohre kundgibt.

6. Aus den eben genannten Controlversuchen ergibt sich ferner, dass während der Versuche sich keine bemerkbaren Mengen von Luft an der inneren Glasoberfläche verdichtet haben können. Uebrigens ergeben die Versuche für die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck so übereinstimmende Resultate, mit welchen Gasmengen und welcher Glasoberfläche bei gegebenen Druck auch experimentirt werden mochte, dass keine störende Oberflächencondensation vorhanden sein konnte.

---

1) In dieser Weise werden auch etwaige, durch Unregelmässigkeiten der Barometerglaswände hervorgerufene Verschiebungen des Bildes der Quecksilberkuppe bemerkt; nach dem Versuche werden nach Entleerung des Quecksilbers die benutzten Theile der Barometerröhren einer eingehenden Prüfung in dieser Richtung unterworfen. Bei den von mir benutzten Barometerröhren wurden übrigens keine störenden Unregelmässigkeiten dieser Art gefunden.

Besonders ist hervorzuheben, dass die Grösse der Glasoberfläche auf die (p. 460) erwähnte Discontinuität keinen Einfluss ausübt, was aus dem Vergleich der mit Rohr Nr. 1 und den mit Nr. 2 ausgeführten Versuchen hervorgeht. Bei dem 18,5 mm weiten Rohre vergrössert sich nämlich (siehe Versuchsreihe I, Abtheilung C, Nr. 23 und 25) das Volumen bei einem Drucke von 0,70 mm um 11,5 Proc., während eine numerisch sehr naheliegende Vergrösserung (etwas mehr als 10,9 Proc., siehe Versuchsreihe II, Abtheilung A, Nr. 7 und 11) sich unter entsprechenden Verhältnissen bei den Versuchen mit dem 32 mm weiten Rohre zeigte. Im ersteren Falle entspricht aber jeder Cubikcentimeter des Volumens ca. 2,2 qcm Glasoberfläche; im zweiten dagegen ca. 1,5 qcm. Hieraus geht die Unabhängigkeit der Grösse der Discontinuität von der Glasoberfläche hervor.

Bei der Beurtheilung der Versuchsfehler ist sehr zu berücksichtigen, dass analoge Bestimmungen sowohl in zwei verschiedenen Rohren, wie auch an verschiedenen Stellen desselben Rohres ausgeführt sind.

In den unten citirten Versuchen können die Druckbestimmungen wohl durchgängig mit keinem grösseren Fehler als 0,01 mm behaftet sein, indem jeder einzelne Druck sehr häufig bestimmt wurde. Wie schon oben bemerkt, war die Versuchsreihe mit den engeren Röhren in jeder Beziehung die genauere.

Die nicht wenigen einleitenden Versuchsreihen, zum Theil mit anderen Apparaten, als die hier beschriebenen, habe ich fortgelassen, da sie sich mit den später ausgeführten Versuchen nicht an Genauigkeit messen konnten. Immerhin haben sie auch Resultate gegeben, die in der Hauptsache mit den unten angeführten übereinstimmen.

Unten folgt tabellarisch geordnet das Resultat zweier definitiver Versuchsreihen, die eine (I) mit einem 18,5 mm, die andere (II) mit einem 32 mm weiten Rohre angestellt. Jede Versuchsreihe besteht aus mehreren Abtheilungen (A, B u. s. w.), und in jeder Abtheilung ist die Gasmenge verschieden, weil immer mehr Sauerstoff in die Röhre geleitet wurde. Die in der ersten Columne der Ta-

belle aufgeführten Nummern geben die Ordnung an, in welcher die einzelnen Beobachtungen innerhalb der Abtheilungen stattgefunden haben. Die mit *p* überschriebene Columne enthält die Drucke, die mit *v* überschriebene die entsprechenden Volumina, und zuletzt ist unter der Rubrik *pv* das Product beider aufgeführt.

Tabelle I.

p ist in Millimetern ausgedrückt, *v* in Cubikcentimetern.

Die angeführten Quecksilbersäulen haben die Temperatur, die in der Tabelle steht.

Versuchsreihe I.

Die Weite des Rohres = 18,5 mm. Temp. 14° C.

	Nr.	*p*	*v*	*pv*
Abtheilung A	2	0.63	23,240	14,641
	5	0,34	39,872	13,557
	1	0.23	57,456	13,215
	3	0,17	66,184	11,251
	4	0,12	74,939	8,993
Abtheilung B	14	1,15	20,010	23,012
	6	1,14	20,145	22,965
	18	1,14	20,112	22,927
	8	1,135	20,174	22,897
	13	0,92	24.625	22,655
	11	0,84	26,629	22,368
	10	0,70	32,536	22,775
	17	0,695	34,421	23,922
	16	0.67	35,528	23,799
	15	0,62	37,707	23,378
	12	0,55	42,010	23,105
	9	0 40	56,901	22,761
	7	0,30	74,077	22,223
Abtheilung C	19	1,82	19,913	36,242
	26	1,795	20,200	36,258
	24	1.79	20,174	36,111
	20	0,88	38,669	34,029
	23	0,70	46.998	32,899
	25	0.70	52,412	36,688
	21	0.62	57.698	35,773
	22	0,48	73,588	35,323
Abtheilung D	27	7,45	18,786	139,958
	29	7,00	19,960	139,719
	30	3.38	40,468	136,781
	28	1,93	70,218	135.522

Tabelle I. (Fortsetzung.)

Versuchsreihe II.

Die Weite des Rohres = 32 mm. Temp. 11,5° C.

	Nr.	p	v	pv
Abtheilung A	9	1,03	25,863	26,639
	8	0,84	31,145	26,162
	7	0,71	34,723	24,654
	11	0,70	38,489	26,943
	10	0,70	38,264	26,785
	14	0,65	41,086	26,706
	12	0,61	42,960	26,205
	15	0,53	48,644	25,782
	13	0,46	56,534	26,006
	6	0,35	72,015	25,205
	5	0,28	86,386	24,188
	4	0,23	100,356	23,082
	3	0,19	116,810	22,194
	2	0,145	147,595	21,402
	1	0,085	206,488	17,551
Abtheilung B	17	1,415	56,494	79,940
	18	0,90	87,045	78,340
	21	0,72	101,720	73,238
	19	0,70	118,130	82,691
	20	0,54	146,778	79,260
Abtheilung C	25	15,02	20,761	311,829
	22	13,95	22,396	312,350
	23	5,07	61,017	309,357
	24	3,04	100,026	304,073

Die einzelnen Beobachtungen sind je das Resultat mehrerer in Intervallen von ca. einer Stunde ausgeführten Ablesungen. Kein Druck wurde nach kürzerer Zeit als zwei Stunden gemessen, und in vielen Fällen sowohl bei hohen wie bei niedrigen Drucken wurde die Ablesung der einzelnen Drucke während 12 bis 24 Stunden mit grösseren und kleineren Unterbrechungen fortgesetzt. Diese lange Beobachtungszeit erwies sich nothwendig aus Gründen, die erst Erwähnung finden können, wenn die Versuchsresultate angeführt sind.

Ausserdem ist zu bemerken, dass in Versuchsreihe I alle beobachteten Drucke, ohne Ausnahme, angeführt sind. In Versuchsreihe II sind von 27 Drucken zwei fortgelassen (einer von 3,07 und einer von 0,45 mm). Diese beiden geben nämlich so grosse Abweichungen von den übrigen Werthen,

dass ein gröberer Messungsfehler wahrscheinlich zu Grunde liegen mag.

Um den Ueberblick über die Versuche zu erleichtern, habe ich sie an der beigefügten Curventafel, Fig. 19, graphisch dargestellt, indem die verschiedenen Werthe von p als Abscissen und die entsprechenden Werthe von pv als Ordinaten aufgetragen sind. Die Curve Nr. 1 gibt die Versuchsreihe I wieder, die Curve Nr. 2 Versuchsreihe II. Da dieselben Druckwerthe innerhalb mehrerer Abtheilungen derselben Reihe bestimmt sind, hat die Verbindung der einzelnen Abtheilungen zu einem Ganzen keine besondere Schwierigkeiten dargeboten; sie ist übrigens in der unten angeführten Art ausgeführt.

Zu bemerken ist für beide Versuchsreihen, dass an der Curventafel die Punkte der Abtheilung A mit × × ×, die der Abtheilung B mit . . . und die der Abtheilungen C und D (die sich nicht verwechseln lassen) mit † † † bezeichnet sind. Der Maassstab der Curve ist so gewählt, dass eine Einheit von pv in der Reihe I, Abtheilung C 3 mm, eine Einheit (1 mm) von p 20 mm entspricht.

Die Curven zeigen, dass die Werthe von pv, statt in einer geraden Linie parallel zur Abscissenaxe zu liegen, wie es nach dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze sein müsste, im allgemeinen eine gegen die Abscissenaxe concave Linie bilden. Für den Werth $p = 0{,}70$ mm hat die Curve eine deutliche Discontinuität, welche sie in zwei Zweige theilt. Der eine Zweig, den Werthen $p > 0{,}70$ mm entsprechend, wird im Folgenden „langer Zweig" genannt, der andere, den Werthen $p < 0{,}70$ mm entsprechend, „kurzer Zweig".

Rücksichtlich der graphischen Darstellung ist zu bemerken, dass die ausgezogene Linie (die für beide Curven identisch ist) in beiden Zweigen folgender Relation zwischen den Ordinaten (pv) und deren Abscissen (p) genügt:

$$(p + \alpha)\, v = k.$$

Die Constanten α und k haben für jeden Zweig verschiedene Werthe. Der Unterschied der Genauigkeit zwischen den Bestimmungen im kurzen und langen Zweige ist nur gering, wie man aus den untenstehenden Tabellen 2 und 3 ersieht;

durch die graphische Darstellung wird man vielleicht den Eindruck erhalten, dass die Genauigkeit der Druckbestimmungen des kurzen Zweiges geringer als der des langen sei. Dieser Anschein wird erweckt infolge der Multiplication der kleinen Drucke mit relativ grossen Volumen.

Die Discontinuität selbst, die, wie die Curve zeigt, durch zahlreiche Beobachtungen sicher gestellt ist, bietet folgende bemerkenswerthe Verhältnisse dar. Wenn man bei einer gewissen Sauerstoffmenge im Rohre a das Quecksilber erst in der Art einstellt, dass der Druck einen etwas geringeren Werth als 0,70 mm hat, und dann durch Verringern des Volumens den Druck über 0,70 mm steigert (z. B. bis 0,8 mm), so zeigt sich, dass dieser Druck nicht constant bleibt, sondern im Verlaufe von 3—5 Stunden bis zu einem Werthe sinkt, der ungefähr 10 Proc. kleiner ist, als der ursprüngliche. Während dieser Zeit ist der Druck mehr oder weniger veränderlich, zwischen dem Anfangs- und dem Schlusswerthe schwankend. Ob diese Schwankungen eine Regelmässigkeit darstellen, war aus naheliegenden Gründen mit dem angewendeten Apparate nicht zu bestimmen. Nach fünf Stunden höchstens hält sich der Druck constant, solange er beobachtet wurde (24 bis 36 Stunden).

Ist der Endwerth des Druckes eben gleich 0,70 mm, so zeigt sich bei einer passenden Volumenvermehrung keine Verringerung des Druckes, wie man es erwarten sollte; er bleibt gleich 0,70 mm. Wird die Vergrösserung des Volumens noch weiter fortgesetzt, so findet man ein Sinken des Druckes. Dieses ganz regelmässig eintreffende Phänomen kann, so oft man will, wiederholt werden.

Es scheint mir hierdurch bewiesen, dass der Sauerstoff unter den genannten Umständen eine Veränderung seines Zustandes von der Art erleidet, dass man für die Ueberführung der Zustandsform bei höheren Drucken in die bei geringeren keine oder in jedem Falle nur sehr kurze Zeit braucht, wogegen für die Veränderungen im entgegengesetzten Sinne mehrere Stunden nöthig werden. Dass diese Verhältnisse mit einer eintretenden Veränderung der molecularen Zusammensetzung des Sauerstoffes in Verbindung stehen, ist

wahrscheinlich. Versuche bei höheren Temperaturen als die hier angedeuteten würden ohne Zweifel für die Frage bedeutungsvoll sein, ich habe jedoch bis jetzt solche nicht anstellen können.

Eine Betrachtung der Curven sammt einigen vorläufigen Versuchen schienen zu zeigen, dass die Versuchsresultate mit guter Annäherung durch die Gleichung: $(p + \alpha)\, v = k$ ausgedrückt werden konnten, wo p der Druck, v das Volumen und α für dieselbe Zustandsform eine absolute Constante ist, während k nur für dieselbe Luftmenge in derselben Zustandsform constant ist; k hat dann, solange wir uns in demselben Zweig der Curve befinden, denselben Werth für dieselbe Versuchsabtheilung, nicht aber denselben Werth für die verschiedenen Abtheilungen.

Da eine solche Gleichung, ohne Rücksicht auf ihren theoretischen Werth, ein gutes Hülfsmittel bei der Anwendung der Versuchsresultate abgibt, so wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate der wahrscheinlichste Werth für α berechnet. Indem gleichzeitig die Werthe k für jede Abtheilung bestimmt wurden, gewann man die Möglichkeit einer Verbindung der einzelnen Abtheilungen innerhalb der Versuchsreihen.

Da die Versuche in der Reihe I voraussichtlich die zuverlässigsten waren, wurde nur diese Reihe zur Bestimmung der Constante α benutzt. Versuchsreihe II ist nur zur Vergleichung mit dem von der Reihe I gewonnenen Resultate angewendet. Dazu ist der für α der Reihe I gefundene Werth auf die Reihe II angewendet, in welcher dann nur die Bestimmung der Werthe von k vorgenommen wurde, um die verschiedenen Abtheilungen verbinden zu können. Eine Vergleichung der beiden Reihen ergibt sich also durch Gegenüberstellung der für die Reihe II vermittelst der Formel gefundenen Druckwerthe mit den direct beobachteten. Für die Versuchsreihe I scheint der beste Werth von α:

für den langen Zweig: $\alpha = 0{,}109$,
" " kurzen " : $\alpha = 0{,}070$ zu sein.

Die Gleichungen der einzelnen Abtheilungen sind für den langen Zweig:

für die Abtheilung B: $(p + 0{,}109)\, v = 25{,}146.$
„ „ „ C: $(p + 0{,}109)\, v = 38{,}368.$
„ „ „ D: $(p + 0{,}109)\, v = 141{,}923.$

In dem kurzen Zweig findet man:
für die Abtheilung A: $(p + 0{,}070)\, v = 16{,}250.$
„ „ „ B: $(p + 0{,}070)\, v = 26{,}321.$
„ „ „ C: $(p + 0{,}070)\, v = 40{,}161.$

Untenstehend findet man für die Reihe I eine Tabelle zur Vergleichung zwischen den direct beobachteten und den von den Formeln gefundenen Druckwerthen.

Tabelle 2.

Versuchsreihe I.

	Nr.	p (beob.)	p (berechnet)	Differenz
Der lange Zweig				
Abtheilung B	14	1,15	1,1477	÷0,0023
	6	1,14	1,1393	÷0,0007
	18	1,14	1,1413	+0,0013
	8	1,135	1,1375	+0,0025
	13	0,92	0,9121	÷0,0079
	11	0,84	0,8353	÷0,0047
Abtheilung C	19	1,82	1,8178	÷0,0022
	26	1,795	1,7904	÷0,0046
	24	1,79	1,7929	+0,0029
	20	0,88	0,8832	+0,0032
	23	0,70	0,7074	+0,0074
Abtheilung D	27	7,45	7,4454	÷0,0046
	29	7,00	7,0012	+0,0012
	30	3,38	3,3979	+0,0179
	28	1,93	1,9121	÷0,0179
Der kurze Zweig				
Abtheilung A	2	0,63	0,6292	÷0,0008
	5	0,34	0,3376	÷0,0024
	1	0,23	0,2128	÷0,0172
	3	0,17	0,1755	+0,0055
	4	0,12	0,1468	+0,0268
Abtheilung B	17	0,695	0,6947	÷0,0003
	16	0,67	0,6709	+0,0009
	15	0,62	0,6281	+0,0081
	12	0,55	0,5566	+0,0066
	9	0,40	0,3926	÷0,0074
	7	0,30	0,2853	÷0,0147
Abtheilung C	25	0,70	0,6963	÷0,0037
	21	0,62	0,6261	+0,0061
	22	0,48	0,4758	÷0,0042

Die angegebene Formel erweist sich hierdurch sehr brauchbar.

In Bezug auf Versuchsreihe II ist schon oben gesagt, dass der Werth des α aus der Reihe I genommen wurde. Die Gleichungen der einzelnen Abtheilungen innerhalb der Reihe waren dann mit Rücksicht auf den langen Zweig:

für die Abtheilung A: $(p+0{,}109)\ v = 29{,}055$

„ „ „ B: $(p+0{,}109)\ v = 86{,}656$

„ „ „ C: $(p+0{,}109)\ v = 314{,}500.$

Den kurzen Zweig betreffend, fand man:

für die Abtheilung A: $(p+0{,}070)\ v = 29{,}785$

„ „ „ B: $(p+0{,}070)\ v = 88{,}740.$

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der berechneten und beobachteten Druckwerthe für Versuchsreihe II.

Tabelle 3.
Versuchsreihe II.

	Nr.	p (beob.)	p (berechnet)	Differenz
Der lange Zweig				
Abtheilung A	9	1,03	1,0144	−0,0156
	8	0,84	0,8239	−0,0161
	7	0,71	0,7278	+0,0178
Abtheilung B	17	1,415	1,4233	+0,0083
	18	0,90	0,8855	−0,0145
	21	0,72	0,7420	+0,0220
Abtheilung C	25	15,02	15,040	+0,020
	22	13,95	13,934	−0,016
	23	5,07	5,045	−0,025
	24	3,04	3,035	−0,005
Der kurze Zweig				
Abtheilung A	11	0,70	0,7039	+0,0039
	10	0,70	0,7084	+0,0084
	14	0,65	0,6549	+0,0049
	12	0,61	0,6233	+0,0133
	15	0,53	0,5423	+0,0123
	13	0,46	0,4569	−0,0031
	6	0,35	0,3436	−0,0064
	5	0,28	0,2748	−0,0052
	4	0,23	0,2268	−0,0032
	3	0,19	0,1850	−0,0050
	2	0,145	0,1318	−0,0132
	1	0,085	0,0742	−0,0108
Abtheilung B	19	0,70	0,6812	−0,0188
	20	0,54	0,5346	−0,0054

Die Resultate der Reihe II stimmen, wie man hieraus sieht, in der Hauptsache mit den für Reihe I gefundenen überein.

Die Resultate lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Bei einer Temperatur zwischen 11 und 14° C. weicht der Sauerstoff innerhalb der beobachteten Druckgrenzen von dem Boyle-Mariotte'schen Gesetze ab. Die Abhängigkeit zwischen Volumen und Druck für einen Werth des letztgenannten, grösser als 0,70 mm, kann man annähernd durch die Formel: $(p + 0{,}109)\, v = k$ ausdrücken, während die Formel für Werthe der Drucke, welche kleiner als 0,70 mm sind:

$$(p + 0{,}070)\, v = k$$ ist.

2. Sinkt der Druck unterhalb 0,70 mm, so erleidet der Sauerstoff eine Zustandsveränderung; er kann wieder durch ein Erhöhen des Druckes bis über 0,70 mm in die ursprüngliche Zustandsform übergeführt werden.

X. *Ein Vorlesungsversuch über Gasdiffusion; von A. Winkelmann.*

Bei Gelegenheit von Versuchen, welche dazu dienen sollten, die Dampfspannung in mit Gasen erfüllten Räumen zu bestimmen, wurde ich darauf aufmerksam, dass der Druck der Dämpfe oft erst nach sehr langer Zeit constant wird. Bringt man in ein mit Quecksilber gefülltes Rohr, welches Luft unter einem Drucke von etwa 300 mm enthält, von unten her eine überschüssige Menge Flüssigkeit, so füllen die Dämpfe nicht sofort den ganzen Raum oberhalb des Quecksilbers aus; vielmehr erfolgt dies nur allmählich entsprechend dem Fortschritt der Diffusion der Dämpfe in die darüber befindliche Luft. Solange aber die Dichtigkeit des Dampfes nicht überall die gleiche ist, ist der Druck des Gemisches von Gas und Dampf nicht im Maximum.

Man kann nun diesen Vorgang sehr gut benutzen, um den Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen, z. B. in Luft und Wasserstoff, zu zeigen.[1])

1) Es scheint mir der im Folgenden dargestellte Versuch noch anschaulicher zu sein, als derjenige, welchen Hr. Stefan (Wien. Ber.

Zu dem Zwecke füllt man in zwei gleich lange Barometerröhren Luft, resp. Wasserstoff, sodass die Quecksilberkuppen in beiden Röhren gleich hoch stehen. Lässt man dann zuerst in die Luft enthaltende Röhre, darauf in die Wasserstoffröhre Aether in überschüssiger Menge eintreten, so sinkt das Quecksilber in der letzteren schneller, und schon nach wenigen Minuten zeigen beide Röhren eine bedeutende Druckdifferenz, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht, welche bei etwa 15⁰ Zimmertemperatur erhalten wurden.

Zeit in Minuten		Höhe der Quecksilbersäule in der Luftröhre mm	Wasserstoffröhre mm	Diff. mm
0	ohne Aether	449	449	0
2	mit Aether	361	346	15
4	„ „	359	332	27
8	„ „	355	315	40
18	„ „	332	280	52

Der Versuch zeigt somit, dass der Aetherdampf in Wasserstoff beträchtlich schneller diffundirt, als in Luft.

Schliesslich nimmt selbstverständlich die Druckdifferenz in beiden Röhren wieder ab und wird zu Null. Es dauert dies letztere aber sehr lange; denn nach zwei Stunden war bei dem obigen Versuch die Differenz noch 30 mm.

Hohenheim, Januar 1886.

XI. *Mittheilung über einen Apparat zur Bestimmung des Siedepunktes der Thermometer; von K. L. Bauer in Karlsruhe.*

Auf meinen Vorschlag wurde der zur Bestimmung des Siedepunktes der Thermometer allgemein gebräuchliche Apparat[1]) in der Glasbläserei von C. Sickler dahier ganz aus Glas hergestellt. Für Lehrzwecke empfiehlt sich dieser Stoff, weil er den Durchblick auf die innere Einrichtung gestattet; dazu kommt noch die Billigkeit des Preises. Der Apparat bewährt sich beim Gebrauche recht gut und kann von genannter Firma bezogen werden.

2. Abth. 68. p. 416. 1873) beschreibt, und bei welchem die Zeiten gemessen werden, innerhalb deren eine gewisse Anzahl Gasblasen entwickelt wird.

1) Vgl. z. B. Müller-Pfaundler, Lehrb. d. Phys. u. Met. 8. Aufl. **2.** (2) p. 7. Fig. 5.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1886. ANNALEN № 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
NEUE FOLGE. BAND XXVII.

I. *Ueber das Gewicht und die Ursache der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern; von E. Warburg und T. Ihmori aus Japan.*

(Hierzu Taf. V Fig. 1—5.)

§ 1. Es ist bekannt, dass Glas der gebräuchlichen Sorten in feuchter Luft bei Temperaturen, die weit oberhalb des Thaupunktes liegen, Wasserdampf an seiner Oberfläche niederschlägt, und dass die so gebildete Wasserhaut mit der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalt der Luft sich ändert. Diese Veränderlichkeit wird am leichtesten an der durch sie bedingten Veränderlichkeit der electrischen Leitung der Glasoberfläche erkannt; Glas, welches in feuchter Luft das Electroskop bei der Berührung augenblicklich entladet, erweist sich in trockener Luft als ein guter Isolator.

Es ist aber in einem Raume von dem Dampfdruck Null das condensirte Wasser, wenn es auch durch das Electroskop nicht angezeigt wird, noch nicht völlig abgedunstet; vielmehr wird ein Theil desselben erst durch Anwendung hoher Temperaturen ausgetrieben. Genauere Messungen über diesen Theil, welcher in älteren Versuchen von Kundt und einem von uns[1]) eine wesentliche Rolle spielte, verdankt man den Untersuchungen Bunsen's.[2]) Man kann diesen Theil der Wasserhaut den permanenten nennen im Gegensatz zu dem temporären, welcher in einem Raum von dem Dampfdruck Null verschwindet. Auf diesen temporären Theil bezieht sich die vorstehende Untersuchung; wir haben es möglich gefunden, die Dicke desselben durch directe Wägung zu messen.

1) Kundt u. Warburg, Pogg. Ann. 156. p. 201. 1875.

2) Bunsen, Wied. Ann. 24. p. 327. 1884.

Wenn nun diese oberhalb des Thaupunktes gebildete Wasserhaut von messbarer Dicke reines Wasser wäre, so lässt sich leicht zeigen, dass ihre Bildung die Annahme von Molecularkräften mit messbarem Wirkungsbereich nothwendig machen würde.

In der That betrachte man eine Glasoberfläche, welche bei einer Temperatur ϑ_1 höher als der Thaupunkt ϑ in einer Wasserdampfatmosphäre von dem ϑ entsprechenden Sättigungsdruck p im Gleichgewicht sich befindet und dabei von einer einige Milliontel Centimeter dicken Schicht reinen Wassers bedeckt ist. Wäre die Wasserhaut unendlich dick, so wäre an ihrer Oberfläche der ϑ_1 entsprechende Druck p_1 vorhanden, während dort thatsächlich der kleinere Druck p besteht. Es könnte dies erstens daher rühren, dass bei einer freien, sehr dünnen Wasserschicht der Dampfdruck mit abnehmender Dicke der Schicht abnimmt; zweitens daher, dass die Glassubstanz eine Attraction auf das Wasser ausübt, deren mittelbare oder unmittelbare Wirkung sich bis an die Oberfläche der Haut erstreckt. Die erste Annahme lässt sich widerlegen. W. Thomson[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass die Oberflächenspannung einer sehr dünnen Haut mit abnehmender Dicke abnehmen muss, und daraus lässt sich, wie a. a. O. gezeigt werden soll, durch das Carnot'sche Princip ableiten, dass der Dampfdruck an einer solchen Haut mit abnehmender Dicke zunehmen muss. Es bleibt folglich nur die zweite Annahme übrig, und die Versuche würden mit der Dicke der gebildeten Haut jedesmal eine untere Grenze für die Entfernung liefern, bis auf welche die mittelbare oder unmittelbare Wirkung des Glases sich erstreckt.

Als wir unsere Untersuchung begannen, hofften wir wirklich, eine solche Grenze aus unseren Versuchen ableiten zu können. Es hat sich aber im Verlaufe der Arbeit ergeben, dass die Annahme, auf welcher die vorstehenden Betrachtungen fussen, die Wasserhaut sei reines Wasser,

1) W. Thomson in Thomson u. Tait. I. Part. II. New edition. Appendix F. p. 499.

nicht zulässig ist, und dass die Bildung einer Haut von messbarer Dicke oberhalb des Thaupunktes sich erklärt unabhängig von einem messbaren Wirkungsbereich der Molecularkräfte.

§ 2. Die Wage[1]), welche zu dieser Untersuchung construirt wurde, ist in Fig. 1 in $^3/_4$ natürlicher Grösse abgebildet; es ist eine gewöhnliche Wage ohne Arretirung mit Spiegelablesung. Der Wagebalken ist ein 8 cm langes, etwas über 1 mm dickes, an den Enden zugeschmolzenes Glasröhrchen; die Schneiden sind Stückchen eines hohlgeschliffenen Rasirmessers und mit Siegellack aufgekittet. Die Schärfe der Mittelschneide *m* liegt an zwei Stellen auf einem Messinglager, das auf einer verticalen Messingsäule *M* befestigt ist. Letztere ist auf ein mit zwei Stellschrauben versehenes Tischchen *T* aufgelöthet. An die beiden Enden der Mittelschneide ist das gebogene Glasröhrchen *g* gekittet, welches den Ablesespiegel *S* (ausgesuchtes, versilbertes Mikroskopdeckgläschen) trägt. Das Gewicht des Balkens und der mit ihm fest verbundenen Theile beträgt 0,21 g. Der Wagebalken ist so gebogen, dass die Mittelschneide *m* und die beiden Endschneiden *e* möglichst genau in einer Ebene liegen.

Auf den Endschneiden ruhen die dachförmigen Lager *l* aus Messing; dieselben sind mit Schlingen *t* aus dünnem Platindraht versehen, an welchen die Belastungen aufgehängt werden. Das Gewicht eines Lagers mit Platinschlinge beträgt 0,024 g.

1) Die Construction dieser Wage ist, seitdem dieselbe in der physikalischen Section der vorjährigen Naturforscherversammlung in Strassburg vorgezeigt wurde, wesentlich verbessert worden, indem die früher benutzte Spitzenaufhängung für die Belastungen durch Aufhängung mittelst Schneide und Lager, wie bei der gewöhnlichen Wage, ersetzt wurde. Sämmtliche hier mitgetheilten Versuche sind mit der neu construirten Wage ausgeführt. Die alten Resultate sind durch die neue Wage bestätigt worden, nur eine mündlich gemachte, das Zeitgesetz der Verdampfung betreffende Bemerkung bedarf der Berichtigung, indem die alte Wage noch Spuren von Trägheit zeigte. S. § 11 des gegenwärtigen Aufsatzes.

Die Wage stand auf einem schweren Luftpumpenteller. welcher selbst auf einem in die Mauer eingelassenen Consol ruhte.

Die Ablesungen am Spiegel geschahen mit Fernrohr und verticaler Scala, wobei der Abstand zwischen Spiegel und Scala 272 cm betrug.

Die Lage des Balkenschwerpunktes der Wage war durch Aufkitten kleiner Platinstückchen bei p gewöhnlich so regulirt, dass die Empfindlichkeit 30 Scalentheile für das Decimilligramm bei einer Belastung von 0,6 g auf jeder Seite betrug; dabei zeigte sich noch vollkommene Constanz der Einstellung: wurde ein und dasselbe 5 Decimilligramm[1]) schwere Uebergewicht abwechselnd zugefügt und abgenommen, so erschien jedesmal bezüglich der Theilstrich 650 und 500 am Fadenkreuz des Fernrohrs. Eine erhebliche Steigerung der Empfindlichkeit war ohne Einbusse in der Sicherheit der Einstellung nicht herstellbar.

Die Empfindlichkeit nahm mit wachsender Belastung ab; sie betrug für eine Belastung von:

0,6	0,8	1,0	g
30	26	23,1	Scalentheile

für das Decimilligramm.

Die grössten bei den Versuchen beobachteten Ablenkungen überstiegen nicht 50 Scalentheile; in diesen Grenzen waren die Ablenkungen in Scalentheilen den zugefügten Uebergewichten proportional, wie folgender Versuch zeigt. Ein Stück Platindraht, 5 Decimilligramm schwer, wurde in zwei Stücke A und B zerschnitten und die Ablenkungen in Scalentheilen beobachtet, wenn A, B und $A + B$ der einen Seite der Wage hinzugefügt wurde. Die Ablenkungen betrugen:

für	A	B	$A + B$	
	72,3	77,5	150	Scalentheile.

Es ist also die Ablenkung, welche $A + B$ hervorbringt. (150) hinreichend genau gleich der Summe der Ablenkungen (149,6). welche A und B einzeln hervorbringen.

1) 1 cm dünnen Platindrahts von einem langen gewogenen Stücke abgeschnitten.

§ 3. Sämmtliche Versuche über die Wasseraufnahme wurden im luftleeren Raum angestellt. Ueber die Wage (Fig. 2) ward eine Luftpumpenglocke G gestülpt; zur Durchsicht für den Spiegel diente die Oeffnung bei q, welche durch eine 8 mm dicke Glasplatte verschlossen war. In das obere tubulirte Ende A dieser Glocke war das Stück $ABCD$ eingeschliffen. Bei B konnte durch den Hahn H_0 die Verbindung mit der Quecksilberpumpe hergestellt werden; das Manometer M (Lichtweite 14 mm) gab den Druck im Versuchsraum an. An C war mittelst Schliff ein mit Phosphorsäureanhydrid gefüllter Kolben, an D ebenso ein Rohr angesetzt, in dessen unteren Theil im allgemeinen etwas Wasser eingefüllt war. Dieser Theil befand sich in einem durch einen Kork verschlossenen, mit rohem Aether gefüllten Gefäss F, der Aether konnte durch Hindurchsaugen eines constanten regulirbaren Luftstromes auf jeder Temperatur zwischen $+5^0$ und Zimmertemperatur gehalten werden. Die Temperatur des Aethers, sowie die des Versuchsraumes an der Wage wurde durch in Zehntelgrade getheilte Thermometer abgelesen, welche sorgfältig mit dem Normalthermometer verglichen waren. Die Communication mit C und D konnte durch die Hähne H_1 und H_2 hergestellt und unterbrochen werden; die Lichtweite der Hahncanäle betrug 5 mm.

§ 4. Die zu untersuchende Substanz musste durch ein Gegengewicht äquilibrirt werden. Von dessen Absorption machte man sich gänzlich unabhängig, indem zu beiden Seiten der Wage gleiche, zugeschmolzene Glasröhrchen aufgehängt und in eines derselben das Gegengewicht (Platindraht) eingeschlossen wurde, während das andere leer blieb. Die Glasröhrchen waren 21 mm lang und 0,19 g schwer und mit siedendem Wasser behandelt worden (s. § 5). Dabei hatte man zuerst die beiden Glasröhrchen leer und unten offen zu beiden Seiten der Wage aufgehängt und constatirt, dass in diesem Fall die Einstellung der Wage unabhängig war von dem Dampfdruck im Versuchsraum. Es folgt daraus, dass der Wasserniederschlag an den Glasröhrchen, sowie an allen übrigen Theilen der Wage entweder unmerklich oder doch auf beiden Seiten merklich gleich ist und

daher von demselben gänzlich abgesehen werden kann. Um die Wage in diesem Zustande zu erhalten, war es nöthig. sie nach längerem Gebrauch sorgfältig zu putzen.

Das zu untersuchende Glas wurde angewandt in Form dünnwandiger, ungefähr 0,4 g schwerer Ballons von etwas über 2 cm Durchmesser. Die Ballons waren unten mit einer kreisförmigen, etwa 5 mm weiten Oeffnung versehen, sodass der Wasserdampf auch zu der inneren Oberfläche Zutritt hatte, oben war ein Häkchen aus Glas zum Aufhängen angeschmolzen.

Auf der einen Seite der Wage (Fig. 1) wurde das den Platindraht enthaltende, auf der anderen Seite das leere Glasröhrchen und der zu untersuchende Ballon aufgehängt; das Gewicht des letzteren war immer nahe gleich dem Gewicht des eingeschmolzenen Platindrahtes; die feinere Regulirung der Einstellung der Wage geschah durch Stückchen dünnen Platindrahtes, dessen Absorption unmerklich ist (s. § 14).

Es wurde nun die Glocke G und die dazu gehörigen Theile $ABCD$ (Fig. 2) aufgesetzt und evacuirt; dabei waren H_0 und H_1 immer geöffnet, H_2 nur, wenn nöthig, um die Phosphorsäure zu schonen. Indem der Auftrieb der Luft dabei von dem Glasballon fortgenommen wurde, änderte sich die Einstellung der Wage. Nach dem Evacuiren wurden H_0 und H_2 geschlossen, H_1 offen gelassen und gewartet, bis die Wage eine unveränderliche Einstellung angenommen hatte.

Dann wurde durch den Aether des Gefässes F mittelst der Wasserluftpumpe ein Luftstrom hindurchgeführt und dieser mittelst eines Quetschhahns so regulirt, dass der Aether eine constante Temperatur zeigte. Man schloss H_1 und öffnete H_2; in einigen Secunden stellte sich jetzt der der Aethertemperatur entsprechende Dampfdruck über dem Wasser im Versuchsraum her. Der Stand der Wage änderte sich, und man las denselben erst von Minute zu Minute. dann von 5 zu 5 Minuten ab. War die Beobachtung über die Wasseraufnahme vollendet, so schloss man H_2 und öffnete H_1; in einigen Secunden sank der Dampfdruck auf Null

herab, in einer Zeit kleiner als eine Minute, war der Wasserbeschlag verschwunden, und hatte die Wage genau ihre frühere Einstellung wieder angenommen.

Da nach dem Vorhergehenden nur der Wasserbeschlag am Ballon auf die Wage einwirkt, so ist die Anzahl m von Scalentheilen, um welche die Einstellung der Wage bei einem bestimmten Wasserdampfdruck p von der Einstellung beim Druck o abweicht, ein Maass für das am Ballon niedergeschlagene Wasser. An der Zahl m ist dabei eine Correction wegen des Auftriebes durch den Wasserdampf anzubringen, welche im Maximum bis zu $1/2$ Scalentheil anstieg, und deren Werth ist:

(1) $$\Delta m = + \varepsilon \,.\, 10^4 \,.\, G\,\frac{1}{s} \cdot \frac{\Delta \,.\, \delta}{760} \cdot \frac{p}{1 + \alpha\,\vartheta_1},$$

wo ε die Empfindlichkeit der Wage in Scalentheilen für das Decimilligramm, G das Gewicht des Ballons, s das specifische Gewicht des Glases, $\Delta = 0{,}001\,293$ die Dichtigkeit der Luft in Bezug auf Gramm und Cubikcentimeter, $\delta = 0{,}622$ die Dichtigkeit des Wasserdampfes bezüglich der Luft bedeutet. p ist der Wasserdampfdruck im Versuchsraum in Millimetern Quecksilber, ϑ_1 die Temperatur dieses Raumes. α wurde dem Ausdehnungscoëfficienten der Gase gleich gesetzt.

§ 5. Wie zu erwarten war, nahm der Wasserbeschlag erheblich zu, wenn die Temperatur des Wasserreservoirs in *F* der Temperatur des Versuchsraumes und damit die Temperatur des Glases dem Thaupunkt näher gebracht wurde.

Bevor wir aber das Beobachtungsmaterial in dieser Beziehung ausführlich mittheilen, wollen wir zuvor eine Erscheinung in Betracht ziehen, welche an sämmtlichen untersuchten Gläsern gefunden wurde. Es zeigte sich nämlich, dass die Wasseraufnahme, verhältnissmässig beträchtlich, wenn die Gläser frisch geblasen zur Untersuchung kamen, sehr klein oder unmerklich wurde, wenn dieselben vorher etwa 5 Minuten lang mit siedendem Wasser behandelt worden waren. Das Trocknen nach dem Auskochen geschah unter der Glocke der Luftpumpe in Gegenwart von Schwefelsäure.

So wurde für einen Ballon aus Thüringer Glas die unter sonst gleichen Umständen beobachtete Absorption durch die Einwirkung des Wassers von 48 auf 4 herabgesetzt. An einem anderen Ballon aus Thüringer Glas, welcher ursprünglich etwa halb so stark wie der vorige absorbirte, wurde nach der Behandlung mit Wasser gar keine Absorption beobachtet.

Bei einem Ballon aus Kaliglas sank durch die gleiche Behandlung die Absorption von 23 auf 2; bei einem anderen konnte nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar kein Niederschlag beobachtet werden, selbst wenn die Temperatur im Versuchsraum nur 0,2^0 über dem Thaupunkt lag.

Bei Bleiglas, welches auch in frischem Zustande verhältnissmässig schwach absorbirte, wurde nach der Einwirkung des siedenden Wassers gar keine Absorption beobachtet.

Entsprechend diesem Verhalten entluden die frischen Gläser in feuchter Luft das Electroskop fast momentan, während sie nach der Behandlung mit siedendem Wasser die Electricität gut isolirten.

Die besprochene Einwirkung des Wassers wurde zuerst von Hrn. Seidel im hiesigen Institut durch electrische Versuche constatirt. Kaltes Wasser wirkt in demselben Sinne, aber schwächer als heisses, ein.

Man könnte geneigt sein, die Wirkung des Wassers bei diesen Versuchen darauf zurückzuführen, dass durch dasselbe Verunreinigungen von der Glasoberfläche fortgeschafft würden. Diese Auffassung wird durch folgenden Versuch widerlegt. Ein Stück Thüringer Glasrohr wurde mit Wasser gereinigt und sodann in einem reinen Mörser pulverisirt. 5 Centigramm dieses Pulvers wurden mittelst eines Platinblechs an der Wage aufgehängt und auf ihre Wasseraufnahme bei verschiedenen Dampfdrucken untersucht. Ein Theil des Glaspulvers wurde mit siedendem Wasser behandelt, abgespült, bis der Abguss keine alkalische Reaction mehr zeigte (§ 6), getrocknet und 0,5 g wie vorhin untersucht. Die folgende Tabelle enthält die Resultate dieser Versuche. ϑ_1 bedeutet die Temperatur des Versuchsraumes, p_1 den ϑ_1 entsprechenden Maximaldruck des Wasserdampfes,

ϑ und p haben dieselbe Bedeutung für das Wasserreservoir. m ist das Gewicht der Wasserhaut in Scalentheilen. Die Empfindlichkeit der Wage betrug dabei 25 Scalentheile für 0,0001 g.

Tabelle 1.

Glaspulver, erste Probe.

Frisch gepulvert.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m
18,18	17,11	15,51	14,50	1,01	36,3
18,62	16,54	15,94	13,99	1,95	17,3
18,58	9,81	15,90	9,03	6,87	4,0
Mit siedendem Wasser behandelt.					
18,08	16,91	15,41	14,31	1,10	9
17,61	16,44	14,96	13,89	1,07	9
17,25	15,14	14,63	12,79	1,84	5
16,18	14,06	13,66	11,93	1,23	5
17,78	9,91	15,12	9,09	6,03	1,5
18,18	9,91	15,50	9,09	6,41	1,5
Glaspulver, Zweite Probe.					
Frisch gepulvert.					
17,18	16,11	14,56	13,61	0,95	40
16,23	14,06	13,71	11,93	1,78	18,8
17,18	9,71	14,56	8,97	5,59	5
Mit siedendem Wasser behandelt.					
15,88	14,81	13,40	12,52	0,88	10
16,13	14,06	13,62	11,93	1,69	7
16,28	9,76	13,75	8,99	4,76	2

Man sieht, dass der Wasserbeschlag bei Glaspulver mit frischer, reiner Oberfläche zwei- bis viermal so stark gefunden wurde, als bei mit siedendem Wasser behandeltem. Aus diesem Versuch geht hervor, dass die Substanz, welche durch die Einwirkung des Wassers dem Glase mehr oder weniger entzogen wird, und deren Abnahme eine Abnahme des Wasserbeschlages mit sich bringt, im Glase selbst enthalten war.

§ 6. Um zu finden, welche diese Substanz ist, muss man die chemische Einwirkung des Wassers auf das Glas in Betracht ziehen, die seit Scheele und Lavoisier vielfach untersucht ist. Emmerling[1]) liess Wasser 24—30

1) Emmerling, Lieb. Ann. **74.** p. 257. 1869.

Stunden lang in Glasballons sieden und mass von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme der Ballons. Er fand so, dass Glas, zum ersten mal mit Wasser behandelt, in der ersten Stunde erheblich mehr an Gewicht verliert, als in den folgenden, in welchen der Gewichtsverlust der Zeit der Einwirkung proportional ist, und dass Wasser die Bestandtheile des Glases ungefähr in dem Verhältniss aufnimmt, in welchem sie im Glase enthalten sind.[1] Ueber die Art der ersten Einwirkung, welche für die gegenwärtige Untersuchung in Betracht kommt, geben Emmerling's Versuche keinen Aufschluss.

Dass die erste Einwirkung des Glases von der späteren nicht nur nach der Stärke, sondern auch nach der Art zu unterscheiden ist, geht aus folgenden Thatsachen hervor. Schon Faraday[2]) und Pelouze[3]) haben gezeigt, dass Glaspulver dem Wasser eine starke alkalische Reaction ertheilt. Uebergiesst man nun frisches Glaspulver mit kaltem, destillirtem Wasser, entfernt den ersten Abguss, welcher, mit Lackmus oder Phenolphtaleïn geprüft, stark alkalisch reagirt, und wäscht einigemal aus, so zeigt dann der Abguss die alkalische Reaction nicht mehr. Behandelt man jetzt einige Minuten mit siedendem Wasser, so tritt die alkalische Reaction bei dem ersten Abguss wieder hervor, bei den folgenden nicht mehr oder doch in bedeutend schwächerem Maasse.

In welchem Verhältniss die Bestandtheile des Glases bei der ersten Behandlung mit Wasser von diesem aufgenommen werden, kann nur durch einen analytisch chemischen Versuch entschieden werden, den Hr. Dr. Mylius so freundlich war, anzustellen. 484,8 g Pulver Thüringer Glases wurden auf 100° gebracht und mit 400 ccm siedendem Wasser 5 Minuten lang — entsprechend der Behandlung des § 5 — digerirt. Darauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt — was gegen 10 Minuten in Anspruch nahm — 250 ccm des Fil-

1) Emmerling, l. c. p. 274. 1869.
2) Faraday, Phil. Trans. f. 1830. part. I. p. 48 § 110. 1830.
3) Pelouze, Compt. rend. **43.** p. 122. 1856.

trats eingedampft und die Zusammensetzung des Rückstandes bestimmt. Derselbe enthielt:

SiO_2	0,1110 g.	oder procentisch	45,59
Na_2O	0,1280 „	„ „	52,56
CaO	0,0045 „	„ „	1,85
	0,2435		100

Durch die Einwirkung des Wassers sind im ganzen 0,3896 g Substanz dem Glase entzogen worden.

Ein zweiter Versuch ergab nahe dasselbe Resultat.

Thüringer Glas enthält nun in 100 Gewichtstheilen 70—80 Proc. SiO_2. Es geht hieraus hervor, dass durch eine 5 Minuten lang dauernde Einwirkung siedenden Wassers eine Glasoberfläche ärmer an Alkali gemacht wird[1]); durch dieselbe Einwirkung geht nach § 5 dem Glase die Eigenschaft, oberhalb des Thaupunktes eine durch die Wage messbare Wasserhaut an seiner Oberhaut zu bilden, ganz oder zum grössten Theil verloren.

§ 7. Man kann nun weiter zeigen, dass der Alkaligehalt des Glases geradezu die Ursache der messbaren Wasserhaut ist, welche sich beim Glase oberhalb des Thaupunktes bildet. Schon Faraday[2]) sagt: „der halb verbundene und hygrometrische Zustand des Alkalis scheint die Ursache der Wasserhaut (film of moisture) zu sein, von welcher man weiss, dass sie gewöhnlichem Glase anhängt, wenn dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur der Atmosphäre ausgesetzt wird.“ Die Richtigkeit dieser Ansicht Faraday's dürfte aus folgenden Thatsachen hervorgehen:

1. Faraday'sches schweres Glas, welches kein Alkali

1) Bei längerer (nicht angegebener) Kochzeit fand Pelouze (l. c. p. 120) für Glaspulver, das auf 77,3 SiO_2 16,3 Na_2O und 6,4CaO enthielt, in dem Kochwasser auf 59,4 SiO_2 29,7 Na_2O und 10,9 CaO; also auch hier ist das Glas durch die Behandlung mit Wasser alkaliärmer geworden. Nach den directen, von Emmerling angegebenen Resultaten der Analyse wurde ebenfalls das Na_2O in grösserer Menge, als die SiO_2 gelöst; indessen wird dieses Ergebniss von Emmerling auf Unreinigkeiten der angewandten Reagentien zurückgeführt. (l. c. p. 276.)

2) Faraday, l. c. § 111. p. 49. 1830.

enthält, zeigt nach Faraday die Wasserhaut nicht, was er daraus schloss, dass es in feuchter Luft so gut wie Schellack und Siegellack isolirt, während unter diesen Umständen alkalihaltige Gläser (Flint-, Spiegel- und Crownglas) das Electroskop augenblicklich entladen.[1])

2. Auf gewöhnlichem Thüringer Glase, das electrolytisch[2]) mit einem Ueberzug von Kieselsäure versehen ist, bildet sich keine durch das Electroskop und, wie wir jetzt hinzufügen können, durch die benutzte Wage nachweisbare temporäre Wasserhaut. Aus einem Rohr Thüringer Glases wurden zwei Ballons geblasen und deren einer auf electrolytischem Wege mit einem Kieselsäureüberzug versehen. Dieser isolirte in feuchter Luft die Electricität, und es war kein temporärer Wasserbeschlag durch die Wage an ihm zu finden, während der andere Ballon in feuchter Luft die Electricität leitete und wie die übrigen untersuchten mit einer wägbaren temporären Wasserhaut sich bekleidete.

3. Macht man durch Behandlung mit siedendem Wasser die Oberfläche gewöhnlichen alkalihaltigen Glases alkaliärmer, so wird die Dicke der Wasserhaut sehr klein oder unmerklich. (§ 5).

Kurz, eine durch die benutzte Wage messbare Wasserhaut bildet sich jedesmal dann nicht, wenn die Gegenwart von Alkali an der Glasoberfläche vermieden ist, sei es dadurch, dass das angewandte Glas kein freies Alkali enthält, sei es dadurch, dass alkalihaltigem Glase künstlich eine alkalifreie Oberfläche gegeben ist; sie bildet sich nicht oder nur in sehr geringer Stärke, wenn die alkalische Glasoberfläche durch Behandlung mit siedendem Wasser alkaliarm gemacht worden ist. Danach scheint der Schluss gerechtfertigt, dass der durch die Wage gemessene, die Electricität leitende temporäre Theil der Wasserhaut bei Glas von dem Alkaligehalt der Glasoberfläche herrührt.[3]) Es mag indessen schon hier hervorgehoben werden, dass möglicherweise auch bei Ab-

1) Faraday, l. c. § 112. p. 49. 1830.

2) Warburg, Wied. Ann. 21. p. 634. 1884.

3) Es wäre hiernach interessant, zu wissen, ob alkalifreies Glas messbare Quantitäten Kohlensäure adsorbirt.

wesenheit von Alkali die Glasoberfläche von einer Wasserhaut überzogen ist, jedoch von einer so dünnen, dass dieselbe durch die hier benutzte Methode nicht gemessen werden kann. Dagegen spricht allerdings die Thatsache, dass in einem mit Kieselsäureüberzug versehenen Glasrohr die capillare Steighöhe des Wassers bedeutend kleiner ist, als in einem gewöhnlichen Glasrohr gleicher Weite.

§ 8. Man kann sich nun leicht vorstellen, wie der Alkaligehalt des Glases die Bildung der Wasserhaut bewirkt. Das im Glase locker gebundene Alkali wird etwas Aehnliches bewirken, was eine kleine an der Glasoberfläche vorhandene Quantität freien Alkalis bewirken würde. Bei einem bestimmten Dampfdruck im Versuchsraum wird aber solches freie Alkali Wasser aufnehmen, bis der Dampfdruck über der gebildeten Alkalilösung gleich dem im Versuchsraum geworden ist. Die Wasserhaut wird also aus einer Lösung von Alkali in Wasser bestehen, und wenn durch Steigerung des Dampfdruckes die Temperatur des Glases dem Thaupunkt genähert wird, so muss durch weiteren Wasserniederschlag die Verdünnung der Alkalilösung fortschreiten, bis der Dampfdruck über ihr dem Dampfdruck über reinem Wasser sich nähert. Bei den § 10 gemessenen Beschlägen kommen nur 1—5 Milliontel Gramm Wasser auf das Quadratcentimeter Glasoberfläche. und diese Quantität steigt nach § 11 bei einer Annäherung bis auf 0,2^{0} an den Thaupunkt auf nur etwa 20 Milliontel Gramm an. Daraus geht hervor, wie geringe Quantitäten freien Alkalis dieser Theorie genügen.

§ 9. Als praktische Consequenz dieser Untersuchung ergibt sich aber, dass es von grossem Vortheil sein wird. Gefässen oder Apparattheilen aus alkalihaltigem Glase in allen den Fällen, in denen eine Wasserhaut schädlich wirkt, vor dem Gebrauch durch eine kurze Behandlung mit siedendem Wasser eine möglichst alkaliarme Oberfläche zu geben. Diese Bemerkung betrifft z. B. Glasgefässe, die zu Wägungen dienen Glastheile, welche die Electricität möglichst gut isoliren sollen, und denen ein Kieselsäureüberzug nicht gegeben werden kann, also etwa Scheiben für Holtz'sche Maschinen; endlich

Barometer und Geissler'sche Röhren, bei welchen die Wasserhaut nicht nur an sich, sondern auch wegen der von Bunsen [1]) nachgewiesenen capillaren Gasabsorption von schädlichem Einfluss sein muss.

Wir haben einige Versuche darüber angestellt, ob auch die Behandlung mit Kalilauge oder concentrirter Schwefelsäure vortheilhaft einwirkt; soweit die Versuche reichen, verdient die Behandlung mit siedendem Wasser entschieden den Vorzug.

§ 10. Wenn nun auch durch die vorstehenden Ergebnisse das unmittelbare Interesse an der durch Wägung zu messenden Wasserhaut sehr abgeschwächt wird, so spielt die letztere doch bei den Erscheinungen, welche von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abhängen, eine so wichtige Rolle, das eine nähere Untersuchung durch die Wage für frische, also alkalihaltige Gläser angezeigt schien.

Es wurde zunächst an verschiedenen Ballons der Wasserbeschlag, wie er mit der Zeit wuchs, 1—$1^1/_2$ Stunden beobachtet und dabei die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs möglichst constant gehalten. Es ergab sich dabei, dass nach einer Zeit, die jedesmal kleiner als 25 Minuten war, die Einstellung der Wage längere Zeit hindurch, im allgemeinen während 10—20 Minuten constant blieb, dass dann aber wieder eine mehr oder weniger langsame Gewichtszunahme der Ballons eintrat. Dieses Verhalten zeigten übereinstimmend Ballons aus Thüringer Kali- und Bleiglas. Die Resultate solcher Versuche sind Fig. 3 *a*—*g* graphisch dargestellt, wo die Abscissen die Zeit in Minuten, die Ordinaten die Ablenkungen der Wage in Scalentheilen angeben.[2]) 34 Scalentheile entsprachen einem Decimilligramm. Die Temperatur des Glases lag 1—$1^1/_2{}^0$ oberhalb des Thaupunktes. In dem Falle der Fig. 3, *d* gelang es, die beiden Thermometer $1^1/_2$ Stunden lang genau auf 16 und 14,9° zu halten; es geht daraus hervor, dass die Erscheinung nicht von den im allgemeinen schwer auszuschliessenden Temperaturänderungen herrührt.

1) Bunsen, Wied. Ann. **24**. p. 321. 1885.

2) *a*—*c* = Thüringer Glas, *d*—*e* = Kaliglas, *f*—*g* = Bleiglas.

Man sieht, das zuweilen während der langsamen Gewichtszunahme der Stand der Wage aufs neue eine Zeit lang constant blieb; in einem Falle (Fig. 3, *c*) änderte sich derselbe, nachdem seit Beginn des Versuches 20 Minuten verflossen waren, überhaupt nicht mehr.

Nach der Theorie des vorigen Paragraphen wird man sich diese Erscheinungen so vorstellen können, dass eine gewisse kleine Quantität Alkali im Glase als frei oder sehr locker gebunden zu betrachten ist, und von dieser der Theil des Wasserbeschlages herrührt, welcher sich gebildet hat, wenn zum erstenmal die Einstellung der Wage constant geworden ist; dass aber die gebildete Wasserhaut nun weiter zersetzend auf das Glas einwirkt und eine neue Quantität Alkali freimacht, die dann eine weitere Zunahme des Wasserbeschlages bedingt.

Es ergibt sich weiter, dass man constante Werthe für den Wasserbeschlag dann wird erwarten können, wenn man nur den Theil desselben in Betracht zieht, welcher sich bildet, bis zum erstenmal die Einstellung der Wage constant geworden ist, also in den ersten 25 Minuten. Die Messungen des folgenden Paragraphen haben in der That dieses Resultat ergeben; lässt man den Wasserbeschlag nicht länger als 25 Minuten bestehen, so erhält man bei Wiederholung des Versuches jedesmal denselben Werth für das Gewicht der Wasserhaut unter den nämlichen Umständen.

§ 11. Es wurden, sowie es § 4 beschrieben ist, sechs Glasballons, ungefähr 0,4 g schwer, je zwei aus Thüringer, Kali- und Bleiglas untersucht. Die specifischen Gewichte der Gläser betrugen in der obigen Reihenfolge:

2,32; 2,39; 3,19.

Die Oberflächen des Ballons wurden angenähert ermittelt, indem man diese passend mit Quecksilber beschwerte, an der kreisförmigen Oeffnung (§ 4) durch Wachs verschloss und den Gewichtsverlust im Wasser bestimmte. Die Oberfläche wurde dann aus dem Volumen berechnet, indem der Ballon kugelförmig gedacht wurde. Der Durchmesser der Oeffnung wurde mit dem Maassstab gemessen und ihr Flächen-

inhalt in Abzug gebracht. Die in den folgenden Tabellen verzeichnete Oberfläche ist die Summe der inneren und äusseren, also die gesammte wirksame.

Aus den Versuchen ist zweierlei zu entnehmen: erstens das Gewicht der Wasserhaut, wie es sich unter den jedesmaligen Umständen bis zur ersten Constanz der Wage herstellte (§ 10); zweitens das Zeitgesetz der Bildung der Wasserhaut. In den folgenden Tabellen verzeichnen wir zunächst die den ersten Punkt betreffenden Resultate, nämlich das jedesmalige mit Rücksicht auf den Auftrieb (§ 4) corrigirte Gewicht der Wasserhaut in Scalentheilen (m). 30 Scalentheile entsprechen hier 0,0001 g. Alle Angaben sind die Mittel aus drei Versuchen, deren Resultate gewöhnlich genau übereinstimmten, höchstens um einen Scalentheil voneinander abwichen. ϑ_1 und ϑ sind die Temperaturen des Versuchsraumes und des Wasserreservoirs, p_1 und p die ϑ_1 und ϑ entsprechenden Maximaldrucke des Wasserdampfes. In der mit $d.10^6$ cm überschriebenen Columne ist die Dicke in Milliontel Centimeter verzeichnet, welche die Wasserhaut dann haben würde, wenn sie die Oberfläche des Glases gleichmässig überzöge und die Dichtigkeit des Wassers von 4° hätte.

$$d = \frac{m}{S} \cdot \frac{1}{\varepsilon \cdot 10^4}, \tag{2}$$

wo S die absorbirende Glasoberfläche, ε den Ausschlag der Wage für 0,0001 g bedeutet. Wir werden von d immer als von der Dicke der Haut sprechen.

Die Beobachtungen lassen sich befriedigend darstellen durch die zwei disponibele Constanten enthaltende Formel:

$$m = \frac{a \cdot p}{(b+1) \cdot p_1 - p}. \tag{3}$$

Die Columne m ber. enthält die nach dieser Formel berechneten Werthe von m, Δ den Ueberschuss der berechneten über die beobachteten Werthe. Zugleich sind jedesmal die Werthe von a und b verzeichnet, welche sich nach der Methode der kleinsten Quadrate aus den Beobachtungen ergeben.

Tabelle 2.

Thüringer Glas A.

S = 31,3 qcm. a = 2,829. b = 0,0711.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	m ber.	Δ	$d.10^6$cm
16,78	16,21	14,19	13,69	0,50	24,6	25,5	+0,9	2,62
14,88	13,41	12,57	11,44	1,13	17,5	15,7	−1,8	2,34
15,80	9,70	13,34	8,96	4,38	4,4	4,8	+0,4	0,47
16,20	4,80	13,68	6,42	7,26	2,3	2,2	−0,1	0,25

Thüringer Glas B.

S = 30,4 qcm. a = 2,43. b = 0,00870.

16,38	15,74	13,84	13,29	0,55	47,6	48,2	+0,6	5,22
16,38	14,71	13,84	12,44	1,40	20,2	19,9	−0,3	2,21
16,48	9,61	13,93	8,91	5,02	4,4	4,2	−0,2	0,48
16,48	4,81	13,93	6,42	7,51	1,8	2,0	+0,2	0,20

Kaliglas I.

S = 33,6 qcm. a = 1,594. b = 0,0365.

15,18	13,81	12,82	11,74	1,08	12	12,3	+0,3	1,19
15,38	9,71	12,98	8,97	4,01	3,4	3,2	−0,2	0,34
15,48	4,81	13,06	6,42	6,64	1,3	1,4	+0,1	0,13

Kaliglas II.

S = 32,7 qcm. a = 3,13. b = 0,0395.

15,48	15,01	13,07	12,68	0,39	43,3	44,2	+0,9	4,42
14,98	13,51	12,65	11,51	1,14	22,8	22,0	−0,8	2,32
16,38	14,81	13,84	12,52	1,32	20,6	21,0	+0,4	2,10
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	6,1	5,7	−0,4	0,62
15,88	4,71	13,40	6,38	7,02	2,3	2,6	+0,3	0,23

Bleiglas α.

S nicht bestimmt. a = 2,404. b = 0,07714.

14,88	14,21	12,57	12,05	0,52	19,1	19,7	+0,6	—
14,98	13,31	12,65	11,37	1,28	12,6	12,2	−0,4	—
15,08	9,71	12,73	8,96	3,77	4,3	4,5	+0,2	—
15,08	4,81	12,73	6,42	6,31	2,2	2,1	−0,1	—

Bleiglas β.

S = 31,6 qcm. a = 1,650. b = 0,0354.

15,38	14,51	12,98	11,28	0,70	18,4	17,6	−0,8	1,94
15,68	13,91	13,23	11,82	1,41	8,7	10,3	+1,6	0,92
15,78	9,71	13,32	8,96	4,36	3,3	3,1	−0,2	0,35
15,78	4,71	13,32	6,40	6,92	1,7	1,4	−0,3	0,18

Nach dieser Tabelle zeigen verschiedene Exemplare derselben Glassorte beträchtliche Unterschiede in der Stärke der Absorption, was nach den Auseinandersetzungen der §§ 5—8 nicht befremden kann. So absorbirt Thüringer Glas

B bedeutend stärker als *A*. Bleiglas absorbirt etwas weniger als Thüringer und Kaliglas.

Die Dicken des temporären Theiles der Wasserhaut. wie sie sich aus diesen Versuchen ergaben, sind von derselben Ordnung, wie die Dicke des permanenten — d. i. des bei dem Dampfdruck 0 festgehaltenen — Theiles bei dem von Bunsen untersuchten Glase. In der That fand Bunsen diese Dicke bei 23° zu 1,05 Milliontel Centimeter.

§ 12. Die Temperaturdifferenz zwischen dem Versuchsraum und dem Wasserreservoir ging bei diesen Versuchen nicht unter etwa 0,5° herab. Es schien von Interesse, die Dicke der Wasserhaut für noch kleinere Temperaturdifferenzen zu bestimmen, bei welchen also die Temperatur des Glases dem Thaupunkt sehr nahe kam. Die folgende Tabelle enthält einige Versuche über diesen Punkt. Bei denselben ging die genannte Temperaturdifferenz bis auf 0,17° herab; die untersuchten Gläser sind andere Exemplare, als die zu den vorigen Versuchen benutzten. Man sieht, dass dabei Dicken der Haut bis zu 20 Milliontel Centimeter gefunden wurden. Ein fortschreitendes Ueberdestilliren des Wassers an das Glas trat anscheinend erst ein, wenn die Temperatur des Glases den Thaupunkt eben überschritten hatte.

Tabelle 3.

Glas in der Nähe des Thaupunktes.

Thüringer Glas $S = 24{,}7$ qcm.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10^6$
14,58	13,41	12,33	11,44	0,89	56,6	7,6
18,31	17,41	15,63	14,77	0,86	64,7	8,7
18,78	18,21	16,10	15,53	0,57	98,8	13,3
19,38	19,11	16,71	16,43	0,28	101,8	13,8
19,48	19,31	16,81	16,64	0,17	152,8	20,7

Thüringer Glas $S = 30$ qcm.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10^6$
15,88	14,88	13,40	12,57	0,83	59,6	6,6
16,78	15,71	14,19	13,26	0,93	66,6	7,4
16,18	15,61	13,66	13,18	0,48	109,6	12,2
16,58	16,31	14,02	13,78	0,24	124,6	13,9

Kaliglas $S = 42{,}1$ qcm.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	$d \cdot 10^6$
18,08	17,01	15,41	14,40	1,01	59,7	4,7
17,98	16,91	15,31	14,31	1,00	62,7	5,0
17,98	17,41	15,31	14,77	0,54	96,7	7,5
17,98	17,71	15,31	15,05	0,26	115,7	9,2

Kaliglas $S = 35{,}8$ qcm.

18,68	17,61	16,00	14,96	1,04	50,7	4,7
18,88	17,81	16,20	15,15	1,05	53,7	5,0
18,68	18,11	16,00	15,44	0,56	70,7	6,6
18,78	18,51	16,10	15,83	0,27	80,7	7,5

§ 13. Wir wollen nun das Zeitgesetz des Niederschlages und der Verdampfung der Wasserhaut der Untersuchung unterwerfen. Der charakteristische Zug bei diesen Vorgängen besteht, wie schon im § 4 erwähnt wurde, darin, dass, während die Wasserhaut zu ihrer Ausbildung bei gegebenem Drucke im Versuchsraume eine längere Zeit — etwa 20 Minuten — in Anspruch nimmt, dieselbe in weniger als 1 Minute verschwunden ist, wenn man den Druck 0 herstellt.

Um diese Erscheinung zu verstehen, muss man zunächst in Betracht ziehen, dass an der Oberfläche der Wasserhaut ein bestimmter Druck vorhanden ist, welcher von der Dicke der Haut abhängt und mit ihr zunimmt. Die Beziehung zwischen der Dicke der Haut und dem Drucke an ihrer Oberfläche kann man aus den Tabellen des § 11 entnehmen, resp. aus der Formel (3), welche die verzeichneten Versuche zusammenfasst. Es ergibt sich, wenn wir (3) nach p auflösen:

$$(3_a) \qquad p = (b + 1) \cdot p_1 \cdot \frac{m}{a + m},$$

wo m der Dicke der Haut proportional ist. Der Druck p verhält sich hiernach bei constanter Temperatur des Glases wie $m/(a+m)$. Fassen wir im Folgenden einen bestimmten Fall ins Auge, z. B. den mit B bezeichneten Ballon aus Thüringer Glas Tab. 2, so ist für diesen $a = 2{,}43$, wenn m in Scalentheilen ausgedrückt wird. Die folgende Tabelle enthält zusammengehörige Werthe von m und $m/(a+m)$, für diesen Fall zwischen $m = 0$ und $m = 50$.

Tabelle 4.

m	0,1	0,5	1	5	10	20	30	40	50
$m/(a+m)$	0,04	0,17	0,29	0,67	0,80	0,89	0,93	0,94	0,95

Nach dieser Tabelle ist die Beziehung zwischen m und p in Fig. 4 graphisch dargestellt.

Denken wir uns nun, dass in dem anfänglich trockenen Versuchsraum plötzlich der $m = 50$ entsprechende Dampfdruck $p_0 = BB'$ (Fig. 4) hervorgebracht wird, so schlägt sich Wasser am Glase nieder, und es wächst der Druck p an der Oberfläche der sich bildenden Haut von Null an. Die in der Zeit dt niedergeschlagene Wassermenge dm wird von p_0 und p abhängen, und die einfachste Annahme ist die, dass dm mit $p_0 - p$ proportional ist, also:

(4) $$dm = \alpha . (p_0 - p) . dt,$$

wo α eine Constante bedeutet. Für $m = OB$ (Fig. 4) ist $p_0 - p = AB$.

Wird umgekehrt nach Ausbildung der Wasserhaut im Versuchsraum der Wasserdampfdruck Null hergestellt, so sinkt der Druck p an der Oberfläche der Haut, und man wird entsprechend (4) haben:

(4_a) $$dm = - \alpha . p\, dt;$$

für $m = OB$ (Fig. 4) ist $p = AB$.

Ein Blick auf die Fig. 4 lehrt nun, dass weitaus der grösste Theil der Wasserhaut sich niederschlägt bei einem verhältnissmässig kleinen Werth $p_0 - p = AB'$, dagegen verdampft bei einem verhältnissmässig grossen Werth $p = AB$; es wird daher die Wasserhaut, wie die Versuche es ergaben, langsam sich bilden, schnell verdampfen.

§ 14. Wenn man einen Versuch unter denselben Bedingungen mehrmals wiederholt und dabei die Wage von Minute zu Minute abliest, dann stimmen solche Versuchsreihen so gut miteinander überein, und es zeigt die Wage so geringe Anzeichen von Trägheit, dass es der Mühe werth zu sein scheint, die durch (4) ausgesprochene Hypothese einer strengeren Prüfung zu unterwerfen. Drückt man dazu in (4) und (4_a) nach (3_a) p durch m aus und integrirt, so erhält man die Gleichungen:

(5) $$\frac{a + m_0}{\log e} \cdot \log \frac{m_0}{m_0 - m} - m = \frac{a p_0}{m_0} \cdot \alpha . t,$$

(5_a) $$\frac{a}{\log e} \cdot \log \frac{m_0}{m} + m_0 - m = p_0 \left(1 + \frac{a}{m_0}\right) \cdot \alpha . t,$$

von denen die erste das Gesetz des Niederschlags, das zweite das der Verdampfung enthält. m_0 bedeutet die p_0 entsprechende Wassermenge, welche in (5) zur Zeit $t = \infty$, in (5_a) zur Zeit $t = 0$ am Glase niedergeschlagen ist. Es ist kaum nöthig, hervorzuheben, dass die empirische Formel (3) bei dieser Rechnung nur innerhalb der Grenzen angewandt wurde, innerhalb deren sie gültig befunden wurde.

Um diese Formel mit den Beobachtungen zu vergleichen, wurde aus den einzelnen Ablesungen beim Niederschlag die Grösse α berechnet, welche constant sein soll, aus den Werthen von α das Mittel ($\bar{\alpha}$) genommen und mit diesem die ganze Versuchsreihe berechnet; mit demselben Werth $\bar{\alpha}$ wurde die Rechnung über die Verdampfung nach (5_a) ausgeführt. Die folgende Tabelle, deren Bedeutung wohl ohne Erklärung verständlich ist, enthält die Resultate der Rechnung für einige Beispiele, nämlich für den Ballon B aus Thüringer Glas und den Ballon 2 aus Kaliglas (Tab. 2). Die Curven Fig. 5 a und b enthalten die graphische Darstellung der Beobachtung und Rechnung, auf jene beziehen sich die ausgezogenen Curven, auf diese die gestrichelten.[1])

Die Rechnung (Tab. 5, p. 502) ergibt, wie man sieht, der Beobachtung entsprechend, dass bei der Verdampfung der Niederschlag jedesmal in einer Zeit, kleiner als 1 Minute, merklich, d. i. bis auf 0,1 Scalentheil verschwunden ist. Im übrigen ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von m für die kleineren Niederschläge befriedigend, für die grösseren zeigen sich bedeutende Abweichungen, und zwar solche von einem bestimmten Sinne; die einzelnen Werthe von α wachsen gegen den Schluss der Reihe hin.

1) Bei Fig. 5b konnte nur eine Curve gezogen werden, indem Rechnung und Beobachtung fast vollständig übereinstimmten.

Tabelle 5.

Zeitlicher Verlauf des Niederschlags und der Verdampfung bei Glas.

Thüringer Glas B.

$S = 30,4$ qcm. $a = 2,43$. $\varepsilon = 30$.

$\vartheta_1 = 16,38$. $\vartheta = 15,81$. $p_0 = 13,35$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	15,6	6,14	16,8	+1,2
2	21,6	6,36	23	+1,4
3	25,6	6,28	27,1	+1,5
4	29,6	6,89	30,2	+0,6
5	32,6	7,24	32,7	+0,1
10	43,6	10,84	39,0	−4,6
15	48,6	—	—	—
∞	48,6	—	—	—

$\bar{\alpha} = 7,29$. $\beta = \frac{0,80}{10^6}$

Verdampfung.

0,59	—	—	0,5	—
0,62	—	—	0,1	—

$\vartheta_1 = 16,43$. $\vartheta = 14,66$. $p_0 = 12,40$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	11,5	5,04	11,2	−0,3
2	14,5	4,67	14,7	+0,2
3	16,5	4,71	16,5	+0,0
4	17,5	4,53	17,7	+0,2
5	18,5	4,74	18,5	0
10	20,5	—	—	—
15	20,5	—	—	—
∞	20,5	—	—	—

$\bar{\alpha} = 4,74$ $\beta = \frac{0,52}{10^6}$

Verdampfung.

0,51	—	—	0,1	—

Kaliglas 2.

$S = 32,7$ qcm. $a = 3,13$. $\varepsilon = 30$.

$\vartheta_1 = 15,43$. $\vartheta = 15,03$. $p_0 = 12,70$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	12,6	3,73	15,0	+2,4
2	18,6	4,06	20,8	+2,2
3	23,6	4,68	24,8	+1,2
4	26,6	4,80	27,6	+1,0
5	29,6	5,15	29,8	+0,2
10	40,6	9,23	35,6	−5,0
∞	43,6	—	—	—

$\bar{\alpha} = 5,28$ $\beta = \frac{0,54}{10^6}$

Verdampfung.

0,87	—	—	0,1	—

$\vartheta_1 = 15,06$. $\vartheta = 13,56$. $p_0 = 11,55$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	11,5	4,15	10,7	−0,8
2	14,0	3,25	14,6	+0,6
3	16,5	3,40	16,8	+0,3
4	18,5	3,67	18,4	−0,1
5	19,5	3,58	19,5	0
10	23,5	—	—	—
∞	23,5	—	—	—

$\bar{\alpha} = 3,61$ $\beta = \frac{0,37}{10^6}$

Verdampfung.

0,86	—	—	0,1	—

Bezeichnet man mit β die von der Einheit der Oberfläche bei der Druckdifferenz 1 verdampfende Wassermenge in Grammen, so ist:

$$\beta = \frac{\alpha}{S \,.\, \varepsilon \,.\, 10^4}\,. \tag{6}$$

Wenn die Hypothese (4) die Erscheinung allgemein wiedergäbe, so müsste β eine absolute Constante sein. Schon für ein und dasselbe Glas ist dies nicht der Fall: bei kleineren Beschlägen ergibt sich jedesmal ein kleinerer Werth $\overline{\beta}$, als bei grösseren. Ferner ergab sich bei Steinsalz β bedeutend grösser, als bei Glas (§ 15). Die Hypothese (4) enthält daher noch nicht das allgemeine Gesetz der Erscheinung.

§ 15. Ausser dem Glase wurden noch einige andere Substanzen in der gleichen Weise untersucht, und zwar zunächst Steinsalz, welches Material von der Stassfurter Direction freundlichst überlassen wurde.

Um den Druck des Wasserdampfes über gesättigter Steinsalzlösung zu bestimmen, wurde gepulvertes Steinsalz mit Wasser angerührt, von dem so hergestellten Brei in das Reservoir bei F gebracht, der umgebende Aether auf verschiedene Temperaturen gebracht und jedesmal der Dampfdruck durch das Manometer bestimmt. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle verzeichnet, in welcher ϑ die Temperatur des Steinsalzbreies, p den Dampfdruck über demselben, p' den ϑ entsprechenden Druck des Dampfes über reinem Wasser bedeutet. Für das kleine benutzte Temperaturintervall ergibt sich p/p' merklich constant.[1])

1) Kirchhoff hat (Ges. Abhandl. p. 476) aus der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung abgeleitet:

$$\frac{d \,.\, \log_n \frac{p}{p'}}{dt} = \frac{\Theta}{m} \cdot \frac{k}{R} \cdot \frac{1}{(a+t)^2}\,,$$

wo die Grössen rechterhand die von Kirchhoff ihnen beigelegte Bedeutung haben und vorausgesetzt ist, dass der mit reinem Wasser in Berührung befindliche Wasserdampf sich bis zur Condensation wie ein vollkommenes Gas verhält. Ein angenäherter Werth von Q/m lässt sich aus einigen Versuchen Winkelmann's entnehmen (Diss. Bonn 1872. p. 11. Nr. 29, 34, 35), bei welchen die Sättigung des Wassers mit Chlornatrium nahe erreicht war. Q/m ist hiernach negativ und dem absoluten

Tabelle 6.

Druck des Wasserdampfes über gesättigter Steinsalzlösung.

ϑ	p	p'	$p - p'$	$\frac{p'}{p}$
18,71	11,8	16,03	4,23	0,74
17,71	11,0	15,05	4,05	0,73
16,71	10,4	14,13	3,73	0,74
15,71	9,8	13,26	3,46	0,74
14,71	9,1	12,44	3,34	0,73
13,71	8,5	11,66	3,16	0,73

Aus einem Steinsalzkrystall hatte Hr. Dr. Rüst die Güte, Stäbchen von ungefähr 1 mm Dicke durch Schleifen herzustellen. Eine passende Zahl solcher Stäbchen wurde an der Wage aufgehängt und in derselben Weise wie die Gläser untersucht. In der folgenden Tabelle sind zwei Versuchsreihen über das Steinsalz verzeichnet. Bei der ersten wurde der Dampfdruck durch reines Wasser im Reservoir bei *F*, bei der zweiten durch ein Gemisch von festem Steinsalz und Wasser hervorgebracht. Der Dampfdruck p im Versuchsraum war stets kleiner, als der Dampfdruck p_1 über gesättigter Steinsalzlösung bei der Temperatur ϑ_1 des Versuchsraumes (p ist aus Tab. 6 entnommen).

Tabelle 7.

Steinsalz. 0,216 g (mit Wasser behandelt).

S = 6,69 qcm. ε = 25. a = 0,508. b = 0,0274.

ϑ_1	ϑ	p_1	p	$p_1 - p$	m	m ber.	Δ	$d.10^6$cm
17,33	17,06	10,77	10,61	0,16	12,3	11,2	−1,1	7,4
16,98	16,41	10,56	10,22	0,34	7,3	7,7	+0,4	4,4
17,68	16,51	10,98	10,28	0,70	5,3	5,1	−0,2	3,2
17,68	15,56	10,98	9,69	1,29	3,3	3,1	−0,2	2,0
Steinsalz. 0,59 g (mit Aether behandelt). S = 9,64 qcm. ε = 30.								
16,18	10,81	10,08	9,64	0,44	16,2	—	—	5,6
17,08	7,71	10,62	7,84	2,78	5,2	—	—	1,8
17,08	4,71	10,62	6,38	4,24	3,5	—	—	1,2

Werth nach < 3 Centigrade. Setzt man nun für das kleine Temperaturintervall 13—19° Q/m constant = − 3 und bezeichnet p/p' für 13 und 19° bezüglich durch u_0 und u, so finden wir u_0/u = 1,002, mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Versuche merklich = 1, wie oben gefunden.

Die gefundenen Werthe von d liegen innerhalb der Grenzen, welche sich bei verschiedenen Gläsern unter ähnlichen Umständen ergeben haben.

Das Zeitgesetz des Niederschlags und der Verdampfung ergibt sich wie beim Glase.

Tabelle 8.

Steinsalz.

$S = 6{,}9$ qcm. $a = 0{,}508$. $\varepsilon = 25$.
$\vartheta_1 = 17{,}33$. $\vartheta = 17{,}06$. $p_0 = 10{,}61$.

Niederschlag.

t	m	α	m ber.	Δ
0	0	—	—	—
1	6,3	7,30	6,4	+0,1
2	7,3	7,45	7,4	+0,1
3	8,3	7,90	8,3	0
4	9,3	8,61	9,0	−0,3
5	9,8	8,17	9,7	−0,1
∞	12,3	—	—	—

Durch Betrachtungen, wie sie im § 1 angestellt wurden, lässt sich zeigen, dass, wenn das benutzte Steinsalz reines Chlornatrium wäre, die vorstehenden Resultate auf einen messbaren Wirkungsbereich der Molecularkräfte zurückgeführt werden müssten. Hr. Dr. Mylius hatte die Güte, das benutzte Steinsalz chemisch zu untersuchen, er konnte in demselben eine Spur Chlormagnesium nachweisen, eine Substanz, über deren gesättigter Lösung in Wasser wir bei 17,8° einen Dampfdruck = 5,2 mm fanden. Es folgt daraus, dass die beim Steinsalz gefundenen Erscheinungen sich ähnlich wie die beim Glase gefundenen erklären, indem das Chlormagnesium beim Steinsalz die Rolle des Alkalis beim Glase übernimmt.

§ 16. Ein Platinblech von 18 qcm Oberfläche zeigte selbst bei einer Temperatur, die nur 0,23° unterhalb des Thaupunktes lag, gar keinen merklichen Wasserbeschlag. Bei Benutzung gereinigter Platingefässe zu Wägungen sind daher keine Fehler wegen der Wasserhaut zu befürchten.

§ 17. Schellackplättchen, welche sich vor dem Electroskop in feuchter Luft als sehr gut isolirend erwiesen, absor-

birten sehr grosse Quantitäten Wasser; die Wasseraufnahme befolgte aber hier ein ganz anderes Zeitgesetz, als beim Glase, und dauerte so lange, dass ihr Ende nicht abgewartet werden konnte. Um diese Thatsache weiter zu verfolgen, wurde Schellack Wochen lang unter Wasser aufbewahrt und die Gewichtszunahme der abgetrockneten Substanz von Zeit zu Zeit bestimmt. 1 g Schellack absorbirte so in einer Woche 0,01 g, in vier weiteren Wochen 0,02 g, in sieben weiteren Wochen 0,045 g Wasser. Immer erwies sich dabei die abgetrocknete Substanz als ein sehr guter Isolator. Durch welchen Vorgang hier das Wasser aufgenommen wird, ist nicht ermittelt worden.

§ 18. Schlussbemerkungen. Fasst man diese Resultate zusammen, so ergibt sich:

1. An keinem in Wasser unlöslichen Körper (Platin, Glas mit Kieselsäureüberzug, alkalifreiem Glase) mit glatter Oberfläche[1]) konnte oberhalb des Thaupunktes ein Wasserbeschlag durch Wägung nachgewiesen werden; ein etwa gebildeter kann bei der Empfindlichkeit der benutzten Wage die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter nicht übersteigen.

2. Die durch Wägung gemessene Wasserhaut, welche sich bei alkalihaltigem Glase oberhalb des Thaupunktes bildet, rührt von einer kleinen Quantität freien oder locker gebundenen Alkalis an der Glasoberfläche her. Dasselbe muss jedesmal so viel Wasser anziehen, bis der Dampfdruck über der gebildeten Alkalilösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden ist.

3. Dieser durch Wägung gemessene Wasserbeschlag bei alkalihaltigem Glase ist die Ursache der electrischen Oberflächenleitung, welche solches Glas in feuchter Luft vor dem Electroskop zeigt; jedes Glas, bei welchem die benutzte Wage keinen messbaren Wasserbeschlag angab, erwies sich vor dem Electroskop als guter Isolator.

4. Steinsalz zeigte einen viele Milliontel Millimeter dicken Wasserbeschlag bei Temperaturen, für welche der Dampf-

1) Feinvertheilte, pulverförmige Körper bleiben einer besonderen Untersuchung vorbehalten.

druck über gesättigter Chlornatriumlösung grösser war, als der Dampfdruck im Versuchsraum. Es ist aber in dem benutzten Steinsalz eine kleine Quantität Chlormagnesium nachgewiesen worden, welche Wasser anziehen musste, bis der Dampfdruck über der gebildeten Chlormagnesiumlösung gleich dem Dampfdruck im Versuchsraum geworden war.

Versteht man unter dem Thaupunkt einer in Wasser löslichen Substanz in einem Raum die Temperatur, bei welcher der Dampfdruck über der gesättigten Lösung der Substanz in Wasser gleich dem Dampfdruck in jenem Raum ist, so kann man sagen, dass bei keiner Substanz mit glatter Oberfläche oberhalb ihres Thaupunktes ein die Dicke von 1 bis 2 Milliontel Millimeter erreichender Wasserbeschlag bis jetzt beobachtet worden ist.

Zur Annahme einer Oberflächenanziehung mit messbarem Wirkungsbereich geben diese Resultate keine Veranlassung.

Aus Versuchen über die Oberflächenspannung hat Hr. Quincke[1]) abgeleitet, dass die Capillaritätskräfte auf messbare Distanzen hin wirken, und die grösste Distanz, auf welche hin noch eine Wirkung stattfindet, zu 50 Milliontel Millimeter gefunden. Es liegt uns fern, die Richtigkeit der Schlüsse Quincke's anzuzweifeln, und es würde überhaupt voreilig sein, auf Grund einseitiger Beobachtungen in einer so schwierigen Frage ein Urtheil fällen zu wollen. Allein in den Messungen, welche wir über das Gewicht der Wasserhaut bei Glas und anderen Körpern angestellt haben, ist uns nichts entgegengetreten, woraus eine Wirkung der Molecularkräfte auf messbare Distanzen hin zu erschliessen wäre.

Freiburg i. Br., im Januar 1886.

---

1) Quincke, Pogg. Ann. **137**. p. 413. 1869.

II. *Untersuchungen über Dämpfe und Nebel, besonders über solche von Lösungen; von Robert von Helmholtz.*

(Inauguraldissertation.)

I. Einleitung und Begründung der Methode.

Die interessanten Beziehungen, welche sich aus der mechanichen Wärmetheorie für die Verdünnungswärmen und Dampfspannungen von Salzlösungen ergeben, haben sich experimentell nicht in dem Maasse bestätigt, als die Sicherheit der theoretischen Schlussfolgerungen es erwarten liess. Zwar hat schon im Jahre 1858 Hr. G. Kirchhoff eine Prüfung der betreffenden Formeln mittelst der Data versucht, die Regnault und Thomsen über Schwefelsäurelösungen gegeben hatten. Hierbei wurden die vorkommenden Integrationsconstanten empirisch bestimmt, und auf diese Weise eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Dampfspannungen erreicht. Sobald man aber versucht, diese Constantenbestimmungen zu umgehen, also z. B.: die Verdünnungswärme W aus der Gleichung:

$$W = R\vartheta^2 \frac{d}{d\vartheta} \log \frac{p}{P}$$

zu berechnen, ohne zuerst zu integriren, so erhält man gänzlich falsche Zahlen; ja es kommt vor, dass die berechneten Verdünnungswärmen negativ statt positiv ausfallen. Es liegt nahe, diese Fehler der unberechtigten Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes zuzuschreiben, und zu versuchen, ob die Abweichungen von letzterem nicht vielleicht eben aus jenen Fehlern zu ermitteln seien. Einige in dieser Richtung angestellte Ueberlegungen und Berechnungen zeigten mir jedoch sehr bald, dass dies unmöglich ist, und dass trotz der relativen Vorzüglichkeit der betreffenden Beobachtungen doch die Hauptschuld auf die Ungenauigkeit der letzteren fällt. Wenn eine ähnliche Arbeit,

welche kürzlich von Hrn. Arons[1]) in Bezug auf Kochsalzlösungen unternommen worden ist, ebenfalls nur geringen Erfolg ergeben hat, so ist dies nach meinen jetzigen Erfahrungen wiederum nur auf die mangelhafte Darstellung der Dampfspannungen durch die Wüllner'schen Formeln zu schieben. Der grosse Einfluss der Beobachtungsfehler kann übrigens nicht Wunder nehmen, wenn man bedenkt, dass es sich um eine Differenz zweier Spannkräfte handelt, die wenigstens in niederen Temperaturen sehr klein ist, und bei deren Bestimmung der Fehler einer Spannkraftsablesung doppelt vorkommen kann.

Während ich mit obigen Ueberlegungen und Rechnungen, die ich hier nicht weitläufiger anführen will, beschäftigt war, regten mich einige Versuche, die Hr. J. Kiessling mit seinem Nebelapparat[2]) anstellte, zu der Frage an, ob man nicht aus der Grösse der adiabatischen Druckerniedrigung, welche nöthig ist, um Nebel aus feuchter Luft niederzuschlagen, den Sättigungsgrad dieser Luft mit Genauigkeit ermitteln könne. Die Verwandtschaft dieser Frage mit derjenigen nach der Dampfspannung von Lösungen liegt auf der Hand; denn gelingt es, den Sättigungsgrad einer Luftmasse, welche mit einer Lösung in Berührung steht, zu bestimmen, so ist damit mittelbar auch der Druck des Wasserdampfes in derselben gegeben. Auch Regnault hat ja seine Schwefelsäuregemische hauptsächlich zu dem Zweck untersucht, um ein genaues Vergleichsmaass für den hygrometrischen Zustand der Luft zu definiren. Er hat dabei abgesehen von dem Einfluss der Luft auf die Dampfspannungen und hat zur Reduction der Dampfdrucke auf Dampfdichten bei den gewöhnlichen Temperaturen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz als genügend erachtet. Auch wir wollen vorläufig beide Annahmen beibehalten und erst später die Grenzen ihrer Berechtigung prüfen. „Sättigungsgrad" des Dampfes oder der Luft nennen wir also den Quotienten

1) Arons, Wied. Ann. 25. p. 408. 1885.

2) J. Kiessling, Abh. d. naturwiss. Vereins von Hamburg-Altona. 3. Abth. 1. 1884.

aus dem wirklich vorhandenen Druck des Wasserdampfes durch denjenigen, welchen gesättigter Wasserdampf bei derselben Temperatur besitzt, zum Unterschied von der „relativen Feuchtigkeit der Luft“, welche durch das Verhältniss der betreffenden Dampfdichten zu messen ist. Der Sättigungsgrad werde von jetzt ab mit λ bezeichnet.

Wie man diese Grösse aus adiabatischen Druckänderungen berechnen kann, ergibt sich aus folgenden Ueberlegungen:

Wenn ein Gas vom Druck P_1 und der Temperatur ϑ_1 ohne Wärmezufuhr ausgedehnt wird, bis es den Druck P_2 hat, so ist die Temperatur ϑ_2, welche es dadurch erreicht, gegeben durch die Gleichung:

$$(1) \qquad \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = \frac{c_p - c_v}{c_p} \log \frac{P_2}{P_1},$$

wo c_p, c_v die specifischen Wärmen des Gases sind. Wir setzen von jetzt ab:

$$\frac{c_p - c_v}{c_p} = k,$$

und bemerken, dass k mit dem Verhältniss γ der specifischen Wärmen, welches aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitet werden kann, zusammenhängt durch die Gleichung:

$$k = 1 - \frac{1}{\gamma}.$$

Es ist γ und k eine Grösse, welche wesentlich von dem molecularen Bau des Gases abhängt. Unsere Voraussetzung, dass der Wasserdampf dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz folge, implicirt daher noch nicht, dass das k für ihn den aus der Gastheorie abgeleiteten Werth behalte. Trotzdem setzen wir im Folgenden das k für Wasserdampf gleich der entsprechenden Grösse für Luft, weil wir es hier vorläufig nur mit solchen Luft-Wasser-Gemengen zu thun haben wollen, in welchen die Masse der Luft so bedeutend die des Wasserdampfes überwiegt, dass der thermische Einfluss des letzteren verschwindet. Dies geschieht sehr einfach dadurch, dass wir atmosphärische Luft zu den Mischungen

benutzen. Die Menge derselben ist dann bei 30° C. noch beinahe vierzigmal so gross, als die des in ihr enthaltenen gesättigten Wasserdampfes.

Ich wende also die Formel:

$$\log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{P_2}{P_1} \tag{1}$$

unverändert auf ein derartiges Gemenge an. Der Gesammtdruck P ist dann zusammengesetzt aus den Partialdrucken der Luft p und des Wassers π.

Also schreiben wir:

$$\log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{p_2 + \pi_2}{p_1 + \pi_1}. \tag{1$_a$}$$

Ich bemerke, dass unter den gemachten Annahmen die Proportion gilt:

$$p_2 : p_1 = \pi_2 : \pi_1, \tag{2}$$

also auch:

$$\log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} = k \log \frac{\pi_2}{\pi_1}. \tag{1$_b$}$$

Durch die betrachtete Depression — wir wollen mit diesem Ausdruck von jetzt ab stets eine adiabatische Druckverminderung bezeichnen — wird nun im allgemeinen der Sättigungsgrad λ des Dampfes geändert werden.

Ob dasselbe freilich bei Depression gerade wächst, und ob es schliesslich gleich 1 wird, d. h. mit anderen Worten, ob der Dampf durch die Ausdehnung gesättigt und niedergeschlagen werden kann, ist ohne weiteres nicht zu entscheiden.

Wir wollen zunächst fragen: Welches ist die Bedingung dafür, dass ein gesättigtes Dampf-Luft-Gemisch durch eine Depression übersättigt wird?

Hierbei können wir uns auf eine unendlich kleine Druckänderung beschränken, weil wir ja nur die Richtung zu kennen brauchen, in welcher die Sättigungsgrenze überschritten wird. Wir dürfen dann die Gleichung (1_b) schreiben:

$$\delta \log \vartheta = k . \delta \log \pi \quad \text{oder} \quad \frac{\delta \log \pi}{\delta \vartheta} = \frac{1}{k \vartheta}.$$

Ist nun die demselben $\delta\vartheta$ entsprechende Aenderung des Sättigungsdrucks grösser, so wird der Dampf übersättigt; ist sie kleiner, so wird er ungesättigt. Es kommt also nur darauf an, ob der aus den Spannkraftstabellen berechnete numerische Werth von:

(3) $$\frac{d \log \Pi}{d\vartheta} > \text{ oder } < \frac{1}{k\vartheta}$$

ist, wenn mir mit Π die Drucke gesättigten Dampfes bezeichnen.

Für 0^0 ist z. B.: von Zeuner berechnet, für Wasser:

$$\frac{d \log \Pi}{d\vartheta} = 0{,}071\,502.$$

Während die rechte Seite von (3) wird, wenn wir $\gamma = 1{,}4053$ (Röntgen) setzen:

$$= 0{,}012\,701.$$

Also wird gesättigter Wasserdampf, auch wenn er mit Luft gemischt ist, sich bei adiabatischer Ausdehnung niederschlagen.

Man kann dasselbe auch so ausdrücken: Jenachdem die Spannkraftscurve steiler oder flacher verläuft, als die an der betreffenden Stelle sie schneidende adiabatische Curve, wird bei Depression oder bei Compression Niederschlag erzeugt. Denn einige analoge Ueberlegungen zeigen, dass im Fall adiabatischer Compression nur die Zeichen $>$ und $<$ in (3) zu vertauschen sind.

Haben wir es aber mit einem ungesättigten Dampf zu thun, so fragt es sich, ob $\lambda = \pi/\Pi$ bei einer beliebig kleinen Depression wächst. Dies ist der Fall, wenn:

$$\frac{\delta \log \pi}{\delta\vartheta} < \frac{d \log \Pi}{d\vartheta} \text{ ist.}$$

Da aber die linke Seite ebenso wie vorher $= 1/k\vartheta$ ist, so entscheidet dieselbe Ungleichung:

$$\frac{d \log \Pi}{d\vartheta} > \frac{1}{k\vartheta},$$

dass bei Wasserdampf durch Depression, nicht durch Compression, die Sättigungsvermehrung herbeizuführen ist. Durch

Fortsetzung der Depression wird somit auch die vollständige Sättigung zu erzielen sein.

Hr. Clausius hat dieselbe Eigenschaft des Wasserdampfes durch den Beweis erklärt, dass letzterem eine „negative specifische Wärme des gesättigten Dampfes“ zukomme. Ich habe obige Ableitung, obgleich sie wegen Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes weniger streng ist, vorgezogen, weil sie sich unmittelbar auf Gemenge, sei es mit Luft, sei es mit anderen Gasen, übertragen lässt, sobald man nur dem k entsprechende Werthe gibt. So z. B. ergibt sich, dass Aetherdampf in gewöhnlichen Temperaturen mit atmosphärischer Luft gemengt, sich bei Depression niederschlägt, während Clausius' Berechnung für reinen Aetherdampf bekanntlich das Gegentheil zeigt. Dieses Resultat konnte ich durch Versuche bestätigen.

Es ist noch zu zeigen, wie aus der Grösse der Depression der Anfangsdruck des Wasserdampfes zu berechnen ist. Hierzu muss man P_2 in der Formel (1):

$$\log \frac{P_2}{P_1} = k \log \frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}$$

dadurch bestimmen, dass bei diesem Druck gerade der erste Niederschlag erfolgt. Kennt man ausserdem Anfangsdruck und Anfangstemperatur des Gemenges, so erlaubt obige Gleichung ϑ_2 als die Sättigungstemperatur des Wasserdampfes zu berechnen. Aus den Spannkraftstabellen kann man somit den Enddruck π_2 und hieraus mittelst der Gleichung:

$$\pi_1 : \pi_2 = P_1 : P_2$$

den gesuchten Anfangsdruck π_1 des ungesättigten Dampfes ermitteln. Es würde diese Art der Berechnung, angewandt auf den Dampfdruck von Salzlösungen, vor der directen Beobachtung den grossen Vortheil voraushaben, in den niederen Temperaturen am genauesten zu sein, weil dort die Luft am wenigsten Wasserdämpfe enthält, also das Gemenge am besten der Formel folgt. Ein weiterer Vorzug wäre, dass Fehler in der Temperaturbestimmung von verhältnissmässig geringem Einfluss sind, da die zu beobachtende Depressionsgrösse nur von Druckverhältnissen abhängt, und sich diese viel langsamer ändern, als die Drucke selbst.

Ob diese Methode also praktisch und mit Vortheil ausführbar ist, hängt, wie man sieht, lediglich davon ab, ob der den Thaupunkt definirende Druck P_2 genau genug zu ermitteln ist.

Im Folgenden ist der Versuch gemacht, dieses durch Beobachtung der ersten Nebelbildung auszuführen. Ob und inwieweit der Eintritt von Nebeln zusammenfällt mit der genauen Sättigung, muss freilich noch festgestellt werden, und deshalb habe ich zuerst mit gesättigten Wasserdämpfen Versuche in dieser Richtung hin angestellt. Jedenfalls gewährt aber diese Art der Temperaturberechnung — denn weiter ist es ja nichts — einen gewissen Schutz gegen Fehler, die durch Wärmeleitung hervorgebracht sind. Denn in das Innere des Gases, wo die Nebel beobachtet werden, wird selbst bei ziemlich langsamer Depression keine Wärme von aussen eindringen. Dieselbe kann daher wirklich als eine adiabatische Ausdehnung betrachtet werden, was von den Versuchen bestätigt werden wird. Die Anordnung und Construction der Apparate, mit welchen die diesbezüglichen Experimente ausgeführt wurden, war folgende:

II. Beschreibung der Apparate und Versuche.

Ein etwa 25 cm langes und 4 cm weites Glasrohr A, Fig. 1, war an beiden Enden mit je einer Spiegelglasplatte verschlossen. In der Mitte der unteren Mantelseite war ein anderes Glasrohr mit der Erweiterung B (welche aber später wegfiel) angeblasen. Dasselbe enthielt die zu untersuchende Flüssigkeit. Eingeführt wurde dieselbe mittelst des Heberrohres $C\,\alpha\,B$, welches über den Rand des Wasserbades, in das der ganze Apparat eingesetzt war, hinwegreichte. Am Cylinder A waren ausserdem noch die Hähne β und γ angebracht. Der eine γ, der etwas weiter als die gewöhnlichen Hähne eine etwa 3 mm lichte Oeffnung besass, konnte durch einen Hebel rasch geöffnet werden und erlaubte so dem Gase im Inneren des Cylinders eine rasche Druckausgleichung mit der Atmosphäre. Der andere Hahn β war durch einen sich theilenden Schlauch lll mit einem Wassermanometer M und dem Senkgefäss S verbunden. Letzteres bestand in einem unten offenen, oben durch den Hahn δ verschliessbaren Cylinder von geeigneten

Dimensionen, welcher beliebig tief in Quecksilber eingetaucht und dann festgestellt werden konnte. Hierdurch konnten mit der Hand auf einfache und leichte Weise beliebige Compressionen in dem Röhrensysteme *SlMAB* hervorgebracht werden. (In manchen Fällen geschah dies auch noch einfacher

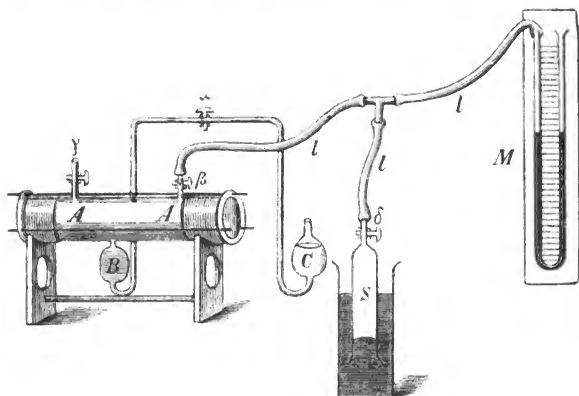


Fig. 1.

durch Einblasen von Luft mit dem Munde oder einer kleinen Spritze.) Der Hahn α, der immer geschlossen war, verhinderte, dass die Flüssigkeit durch diese Compressionen durch das Heberrohr zurückgedrängt wurde. Das Rohr *A* war auf einem passenden Gestell in einen Kasten gestellt, der als Wasserbad diente und seinerseits durch Spiegelplatten an zwei gegenüberliegenden Seiten geschlossen war.

Es erübrigt nur noch, über den luftdichten Verschluss des Cylinders zu berichten. Da er Druckänderungen in beiderlei Richtungen ertragen musste, so erwies sich eine einfache Ankittung der Scheiben als unzweckmässig. Auch stellte es sich als wünschenswerth heraus, dass die Scheiben jederzeit abgenommen und gereinigt werden konnten. Nach vielerlei Versuchen erwies sich die Einrichtung der Fig. 2 als sehr praktisch. Es wurde ein Stück einer passend weiten

Gummiröhre über die Enden des Cylinders und die Spiegelscheiben gezogen. Letztere passten ungefähr auf den abgeschliffenen Rand des Rohres, waren aber durch keinerlei Bindemittel (auch nicht durch Fett) daran festgehalten. Mittelst zweier durch ein Gestänge *g* verbundener Metallringe *a* (man sieht in der Figur nur den Durchschnitt des einen) wurde der ziemlich weit vorstehende Rand des Gummischlauches von vorn gegen die Scheiben gepresst, sodass hier eine breite Schlussfläche erzeugt wurde, durch die keine Luft eindringen konnte. Auf dem Cylinder selbst genügte schon die Spannung des Gummis, die Luft abzuschliessen. Sollten die Scheiben abgenommen werden, so wurden einfach die Schraubenmuttern *s* des Gestänges auf einer Seite abgeschraubt, das Gestänge mit dem Ringe herausgezogen und die Scheiben aus dem Gummiringe entfernt. Letzterer konnte dabei an seiner Stelle bleiben.

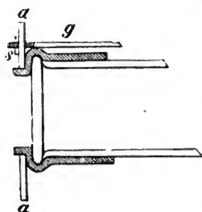


Fig. 2.

Wie man schon aus der Beschreibung des Nebelapparates erkennen wird, war der Cylinder *A* der Dampfraum, welcher das Luft-Wassergemenge enthielt. Es kam vor allem darau an, die hierin entstehenden Nebel gut zu beleuchten und jedes fremde Licht abzuhalten. Daher wurden die Versuche in einem möglichst dunklen Zimmer angestellt; nur das Manometer musste natürlich beleuchtet sein. (Das Thermometer des Wasserbades wurde immer vor und nach jedem Versuche abgelesen). Der Nebel selbst wurde auf folgende Weise sichtbar gemacht:

Mittelst einer grossen Linse und einiger passend geschnittener Schirme *P* (siehe Fig. 3) wurde von dem Lichte eines Argandbrenners ein schmaler möglichst intensiver Strahlenkegel mitten durch den Nebelraum in seiner Längsaxe hindurch geleitet, sodass das Bild der Flamme noch in letzteren hineinfiel. Nach dem Wiederaustritt aus dem Cylinder wurde alles Licht abgeblendet, sodass man nur schräg von oben, aber in möglichst kleinem Winkel auf den Ort des

Strahlenkegels herabsehen konnte. Theoretisch fiel also kein Licht in das Auge, ausser, falls solches von etwa im Strahle schwebenden Körperchen, z. B. von Nebelkugeln reflectirt oder gebeugt wurde. Es hat sich herausgestellt, dass es sehr wichtig ist, diesem theoretischen Zustande möglichst nahe zu kommen, da die schwächsten Nebel nur bei völliger Dunkelheit der nächsten Umgebung wahrnehmbar sind. Geringe Verunreinigung oder gar Beschlag auf den Scheiben beein-

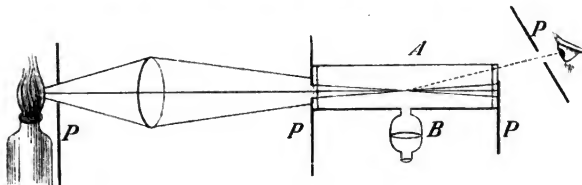


Fig. 3.

trächtigt die Genauigkeit beträchtlich. Da aber besonders Beschläge nicht immer zu vermeiden sind, so mussten, wie bemerkt, die Scheiben öfters geputzt werden. Sind jedoch die Bedingungen günstig, so kann man bei einiger Uebung schon eine ganz kleine Anzahl, man möchte sogar sagen, eine zählbare Menge von Nebelkügelchen sehen. Man ist dann ganz sicher, ob Nebel entstanden sind oder nicht, sodass von dieser Seite die Genauigkeit der Einstellung kaum zu wünschen übrig lässt. Ich habe mich übrigens auch überzeugt, dass letztere bei Anwendung von Sonnenlicht nicht wesentlich erhöht wird.

Ausführung der Versuche. — Das Ziel der Versuche selbst bestand darin, mit dem Senkgefäss (oder der Lunge etc.) im Cylinder *A* einen derartigen Ueberdruck hervorzubringen, dass nach plötzlichem Ausgleiche mit der Atmosphäre gerade die erste Spur Nebel sichtbar wurde. Dieser Punkt wurde folgendermassen gefunden:

Nachdem das Wasserbad umgerührt, die Temperatur und der Barometerstand abgelesen war, wurde der Hahn γ

geschlossen, das Senkgefäss S bis zu einem zunächst beliebigen am Manometer ungefähr abzulesenden Druck in das Quecksilber eingetaucht und durch den Hahn δ von dem übrigen Röhrensystem abgeschlossen. Nun wurde einige Zeit gewartet, bis die durch die Druckvermehrung erzeugte Temperaturerhöhung ausgeglichen und die etwa eingeführte atmosphärische Feuchtigkeit mit dem übrigen Dampf in Gleichgewicht gekommen war. Auch die an den Wänden des einen Manometerschenkels durch Capillarität haftende Flüssigkeit musste erst herabfliessen, damit das letztere einen constanten Stand erreichte. Derselbe wurde notirt, und dann durch plötzliche Oeffnung des Hahnes γ der Atmosphärendruck wieder hergestellt. Entstanden hierbei Nebel, so wurde derselbe Process mit einer kleineren Depression wiederholt u. s. w., bis durch Eingabelung genau der Ueberdruck festgestellt war, der die letzte Spur von Nebeln erzeugte. Es gelang dies meist so genau, dass die einzelnen Beobachtungen um höchstens 2 mm Wasser vom Mittel abwichen. Dieser Beobachtungsfehler war unabhängig von der absoluten Grösse der Depression, weil er eben von der Unsicherheit des Auges im Erkennen so feiner Helligkeitsunterschiede herrührt. Die procentische Genauigkeit ist also grösser bei grossen Depressionen. Nach dem Versuche wurde abermals das Thermometer abgelesen. Da derselbe aber meist einige Minuten gedauert, die Temperatur sich also im allgemeinen verändert hatte, so wurde er noch zweimal wiederholt und konnte jetzt viel schneller ausgeführt werden, da ja die ungefähre Grösse des D (so wollen wir von jetzt ab die Depression bezeichnen) schon feststand. So wurde doch eine Constanz der Temperatur bis auf $0{,}1^0$ während eines Versuches erreicht.

Einige Vorsichtsmaassregeln, wie Calibrirung des Thermometers, des Manometers; continuirliche Umrührung, Reduction der Drucksäulen auf 0^0, habe ich in dieser Arbeit noch unterlassen, weil es mir mehr auf Erprobung der Methode, als auf absolut richtige Zahlen ankam; doch habe ich mich überzeugt, dass die hierdurch begangenen Fehler 1 Procent bei weitem nicht erreichen.

III. Nebelbildung über reinem Wasser.

Nach den theoretischen Erörterungen und der allgemein verbreiteten Anschauung müsste gesättigte Luft bei der kleinsten, ja bei einer unendlich kleinen Depression Nebel erzeugen. Wenn daher reines destillirtes Wasser in das Gefäss *B* gebracht wird, sollte man erwarten, dass nach einiger Zeit der gesättigte Zustand im Cylinder *A* erreicht werde, also die Depression *D* beliebig klein gemacht werden könne. Schon die ersten Versuche zeigten aber, dass dies nicht der Fall ist, dass zwar im allgemeinen nach wenigen Minuten Sättigung, d. h. ein ziemlich constanter Zustand eingetreten war, dass aber der Werth von Δ (wir wollen *D* in Bezug auf reines Wasser mit dem griechischen Buchstaben bezeichnen) erstens stets eine endliche Grösse hatte und ferner bedeutend schwankte (nämlich zwischen etwa 10 und 40 mm Wasserdruck), sich aber meist in der Nähe des Mittelwerthes von 25 mm bewegte. Als eine Ursache dieser Unregelmässigkeit ergab sich zunächst die wechselnde Benetzung der Cylinderwände. Wurden dieselben über einer Flamme im durchgehenden Luftstrome getrocknet, sodass die einzige verdampfende Wasserfläche im Gefäss *B* stand, so dauerte es mehrere Stunden, bis das Δ auf obigen Mittelwerth herabging. Der tiefste bei diesem Stand des Wasserspiegels erreichte Werth — etwa 17 mm — wurde immer erst nach einem ganzen Tage beobachtet. Obgleich die Diffusion des Dampfes durch die 1,5 cm weite Oeffnung des Rohres *B* in den Cylinder zu geschehen hat, scheint dieser Umstand mir nicht genügend zu sein, die grosse Langsamkeit der Sättigung zu erklären, vielmehr glaube ich, dass die Adsorption des Glases eine gewisse Rolle dabei spielt. Denn nach Hrn. Bunsen's neuesten Untersuchungen braucht feuchtes Glas eine sehr lange Trocknung im heissen Luftstrome, um ganz von Wasser befreit zu werden. Es wird daher auch umgekehrt trockenes Glas viel Zeit bedürfen, um sich vollständig mit Feuchtigkeit zu sättigen. Da mir diese Frage vorläufig ziemlich fern lag, so habe ich mich darauf beschränkt, diese Schwierigkeit möglichst zu umgehen. Dies geschah einfach dadurch, dass ich den Wasserspiegel in den Cylinder un-

mittelbar unter den beobachteten Strahl verlegte. Bei dieser Anordnung ist das Verhältniss der Wasser- zur Glasoberfläche ein sehr viel günstigeres, und der Einfluss der Wände wird als verschwindend betrachtet werden können, was auch daran zu erkennen war, dass es nun einerlei war, ob das Glas nass war oder nicht. In der That erhielt ich von nun ab viel regelmässigere, und zwar viel kleinere Werthe des Δ. Dieselben waren als Mittel von vielen Versuchen:

bei	0°	20°	40°	60°
	12	10	8	5 mm Wasser.

Die Abweichung der einzelnen Beobachtung von den hier angegebenen Mittelwerthen betrug bei sonstigen normalen Umständen nicht mehr als zwei Einheiten. Dagegen ist es mir bei höheren Temperaturen auch so nicht gelungen, brauchbare Beobachtungen zu gewinnen. (Dies liegt u. a. daran, dass hier der Dampfdruck so stark mit der Temperatur wechselt, dass das Wassermanometer nie stillstand.) Durch die neue Stellung des Flüssigkeitsspiegels wurde auch erreicht, dass das Sättigungsgleichgewicht binnen weniger Augenblicke hergestellt war, und die Diffusion der äusseren Luft durch die Schläuche und Hähne keinen Einfluss hatte. Kurz, die Zuverlässigkeit der Versuche war eine viel grössere.

Es kommt nun aber noch ein zweiter, sehr wichtiger Factor in Betracht, welcher auf das Δ bedeutend einwirkt, das ist der „Dunstgehalt" der Luft.

Bekanntlich ist von Coulier, Aitken[1]) und Kiessling gefunden, resp. bestätigt worden, dass das Vorhandensein fester Staubkerne in der Luft eine nothwendige Bedingung für Bildung von Nebeln sei. Wenn dieselbe von „Dunst" — wie Kiessling alle heterogenen Bestandtheile zusammen nennt — befreit ist, so kann man sie nach diesen Untersuchungen bis zu einem beliebigen Grade übersättigen, ohne dass eine Spur von Nebelbildung auftritt: Umgekehrt soll die Nebelbildung desto leichter und stärker auftreten, je mehr Staub der Luft zugemischt ist.

Für die Zuverlässigkeit der hier beschriebenen Methode war es natürlich von höchster Wichtigkeit, in welchem Grade

1) Aitken, Nature **23.** p. 195 u. 384.

das $\varDelta$, d. h. der Eintritt des Nebels von der Staubmenge abhängig ist. Glücklicherweise hat sich gezeigt, dass zwar obige Thatsachen richtig sind, dass es sich aber mit dem Thaupunkte ähnlich verhält, wie mit dem Koch- und Gefrierpunkt. Es ist bekannt, dass Wasser nur so lange stetig und bei normaler Temperatur siedet, als noch Lufttheilchen an den Gefässwänden haften, und dass andererseits die erste Eisbildung auch feste Ansatzkerne braucht. Dennoch benutzt man beide Punkte mit Recht als genaue Temperaturmaasse, weil im allgemeinen jene einschränkenden Bedingungen von selbst erfüllt sind.

Zunächst liess sich in der That bestätigen, dass, wenn die Luft im Apparat filtrirt war, d. h. vorher durch eine mit reiner Watte gefüllte Röhre von etwa 20 cm Länge gegangen war, man Depressionen bis zu $^1/_2$ Atmosphäre hervorbringen konnte, ohne dass irgend eine Spur von Nebeln sichtbar wurde. Theoretisch würde dem eine Abkühlung von etwa 50^0 C. und eine zehnfache Uebersättigung des Dampfes entsprechen, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Versuch macht. Doch sind die Dimensionen des Apparates wohl zu klein, um wirklich den vollen Werth einer so grossen Abkühlung zustande kommen zu lassen. Ich habe daher nicht weiter versucht, bis zu welcher Grenze man auf diese Weise gehen könne.

Ausser der künstlichen Filtrirung gibt es noch eine spontane Reinigung der Luft durch die Gravitation, welche verändernd auf das $\varDelta$ wirken kann. Allerdings ist dieselbe im allgemeinen eine sehr langsame. Im Durchschnitt nimmt $\varDelta$ von selbst pro Stunde bei meinem Apparate nur um etwa 1 mm zu, sodass es nach einem ganzen Tage etwa zwischen 30 und 40 mm beträgt. Da der Durchmesser des Dampfraumes nur etwa 3 cm war, so kann man daraus beurtheilen, mit welcher Langsamkeit der Staub fällt. Es dauert jedenfalls mehrere Tage, bis die allerfeinsten Kerne gefällt sind. Nach vier Tagen fand ich allerdings keine Spur von Nebeln mehr.

Beträchtlich beschleunigt wird aber der Fall der Staubkörner durch die Nebelbildung. Dies ist sehr erklärlich, da

ja die Fallgeschwindigkeit so kleiner Körper wesentlich von ihrem Gewichte abhängig ist. Man kann also durch einige wenige kräftige Depressionen den Staub vollständig fällen, nur muss man dafür sorgen, dass die Ersatzluft gereinigt ist. Es lässt sich sogar leicht eine solche Grösse der Nebelkörper hervorbringen, dass sie bei der leisesten Druckverminderung fallen, bei Vermehrung steigen. Jedenfalls kommen hierbei noch thermische Gleichgewichtsstörungen in Betracht. Die eindringende Luft ist kälter als die schon vorhandene und hebt diese in die Höhe. Denn nach Aitken genügt eine minimale Temperaturerhöhung, um aufsteigende Staubströme zu erzeugen.

Hieraus geht nun hervor, dass allerdings dafür zu sorgen ist, dass die Luft im Dampfraume von Zeit zu Zeit durch neue unfiltrirte ersetzt werde. (Das Offenstehenlassen der Hähne genügt nicht.) In Praxis wird aber diese Bedingung schon durch die Versuche selbst erfüllt. Durch die Compressionen wird nämlich genügend viel Staub eingeführt, sodass der Werth von D ohne weiteres constant bleibt; nur morgens bei Beginn der Experimente musste ich stets frische Luft einsaugen. Dass die äussere Luft sich etwa verschieden verhalte an verschiedenen Tagen, habe ich nie bemerkt und halte es auch aus gleich zu entwickelnden Gründen für unwahrscheinlich.

Die Erklärung dieser Erscheinungen scheint mir nämlich auf einigen Sätzen zu beruhen, welche zuerst Sir William Thomson über die Aenderung der Dampfspannung mit der Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche gegeben hat.[1]) Man kann dieselben Resultate mittelst einer Schlussfolgerung erhalten, die derjenigen analog ist, welche in der „Thermodynamik chemischer Vorgänge" von meinem Vater[2]) in Bezug auf Salzlösungen gebraucht wird.

Bezeichnet nämlich F die freie Energie eines Körpers, dessen Zustand ausser durch die Temperatur ϑ bestimmt ist durch unabhängige Parameter p_a, so ist:

$$-\frac{\partial F}{\partial p_a}\,dp_a$$

1) Sir William Thomson, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1880.

2) H. v. Helmholtz, Wissensch. Abhandl. 2. p. 981 ff.

die bei der reversiblen, isothermen Aenderung dp_a nach aussen abgegebene frei verwendbare Arbeit; oder es ist $(\partial F/\partial p_a)$ als die Kraft zu bezeichnen, welche auf die Verkleinerung des Parameters p_a wirkt.

Es sei z. B. der Zustand einer Flüssigkeitsmasse definirt durch die Temperatur ϑ und die Oberfläche o. (Einen Fall, wo diese beiden Variablen genügen, werden wir sogleich betrachten.) Es ist dann:

$$\frac{\partial F}{\partial o} do$$

die Arbeit, welche erfordert wird, um die Oberfläche um do zu vergrössern. Hieraus geht aber hervor, dass $\partial F/\partial o$ nichts anderes ist, als der Capillaritätscoëfficient der betreffenden Flüssigkeit. Bezeichnen wir denselben mit T, so ist also:

$$T = \frac{\partial F}{\partial o}.$$

Im speciellen sei die Flüssigkeit in Form von zwei getrennten Kugeln angeordnet; der Radius der einen sei r_1, der der anderen r_2.

Wir betrachten die Arbeit, welche zur reversiblen isothermen Ueberführung einer Flüssigkeitsmenge dw aus der Kugel r_2 in die Kugel r_1 erforderlich ist. Hierbei wird weder das Volumen noch die Temperatur der ganzen Masse geändert, wohl aber die Oberfläche. Die Arbeit ist also einfach Tdo. Die gesuchte Aenderung do setzt sich zusammen aus einer Vergrösserung $+\,do_1$ der Oberfläche der ersten Kugel und einer Verkleinerung $-\,do_2$ der zweiten. Wir können also auch schreiben:

$$Tdo = T\left(\frac{do_1}{dw_1} dw_1 - \frac{do_2}{dw_2} dw_2\right);$$

wenn w_1 und w_2 die Gewichtsmengen der beiden Kugeln sind.

Nun ist:

$$o_1 = 4\pi r_1^2, \qquad do_1 = 8\pi r_1 dr_1,$$

und wenn s das specifische Gewicht der Flüssigkeit ist.

$$w_1 = s\,{}^4/_3\,\pi r_1^3, \qquad dw_1 = 4\pi s\,.\,r_1^2 dr_1. \qquad \frac{do_1}{dw_1} = \frac{2}{s r_1}.$$

Analog ist alles für die zweite Kugel. Also ist die gesuchte Arbeit:

$$T do_1 = \frac{2T}{s}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) dw, \text{ da } dw_1 = dw_2 \text{ ist.}$$

Hieraus geht hervor, dass bei der Ueberführung einer Gewichtseinheit aus der ersten Kugel in die zweite unabhängig vom Wege geleistet werden kann die Arbeit:

$$\frac{2T}{s}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right).$$

Dieselbe ist positiv, wenn r_2 kleiner ist als r_1.

Nun geschehe die Ueberführung durch Verdampfung und Condensation; dann kann man genau dieselben Schlüsse wie bei Salzlösungen anwenden, um die bei diesem Processe geleistete Arbeit zu finden. Unter Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist sie, wenn $p(r_1)$ und $p(r_2)$ die Dampfspannungen über den Kugeln sind:

$$= R\,\vartheta \log \frac{p(r_2)}{p(r_1)},$$

wo R die bekannte Gasconstante ist.

Durch Gleichsetzung beider Arbeitswerthe erhält man:

$$\log \frac{p(r_2)}{p(r_1)} = \frac{2T}{Rs\,\vartheta}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right),$$

oder wenn $r_1 = \infty$, also die eine Flüssigkeitsmasse eben begrenzt ist, und man deren Dampfdruck mit P bezeichnet:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \frac{2T}{Rs\,\vartheta\,r}.$$

Nach dieser Formel kann man aus dem normalen Dampfdruck P denjenigen über einer Kugel vom Radius r finden.

Sir W. Thomson gibt hierfür den Ausdruck:

$$p(r_1) - P = \frac{2T\sigma}{(s-\sigma)\,r}.$$

Hierin bedeutet σ die Dichte des Dampfes.

Wenn wir dieselbe nach Mariotte-Gay-Lussac setzen:

$$= \frac{P}{R\vartheta}$$

und σ gegen s vernachlässigen, so verwandelt sich der Thomson'sche Ausdruck in:

$$p - P = \frac{2TP}{R\vartheta s r}, \quad \text{oder:} \quad \frac{p-P}{P} = \frac{2T}{R\vartheta s r},$$

Die rechte Seite ist jetzt identisch mit unserem Ausdruck. die linke wird es, wenn wir:

$$\log \frac{p(r)}{P} = \log\left(1 - \frac{P - p(r)}{P}\right)$$

entwickeln und die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen. Die Thomson'sche Formel ist ohne das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz mit Hülfe ganz anderer Schlüsse gefunden. Aus beiden Formeln ergibt sich natürlich dasselbe numerische Resultat, dass, wenn der Radius $^1/_{1000}$ eines Millimeters beträgt, der Druck etwa um ein pro Mille vergrössert ist. Beiläufig bemerkt, berechnet sich die Wärme $Q(r)$, welche beim directen Uebergange von 1 g Wasser aus der Kugel r in die ebene Flüssigkeit frei wird, ganz analog der Verdünnungswärme. Sie ist:

$$Q(r) = \frac{2}{rs}\left(T - \vartheta \frac{\partial T}{\partial \vartheta}\right).$$

Eine zufällig von mir gemachte Beobachtung dürfte vielleicht eine experimentelle Bestätigung dieser Resultate enthalten: Wenn nämlich auf einer Glasscheibe ein feiner Beschlag gebildet ist, über den dickere Tropfen zerstreut sind, so bildet sich bald um die letzteren herum eine Scheibe, welche vom feineren Beschlag befreit ist, ein Beweis, dass die kleinen in die grossen Tropfen überdestillirt sind.

Wenden wir die eben gewonnenen Resultate auf die Nebel an. Die einzelnen Nebelkörperchen können wir als Kugeln betrachten. Wie gross deren Radius ist, lässt sich noch schwer schätzen; er scheint aber von der Ordnung der Lichtwellen zu sein, da man Nebel beobachten kann, welche noch keine Interferenzfarbenerscheinungen zeigen, bei welchen also der Gangunterschied der hindurchgegangenen und vorbeigegangen Strahlen klein im Vergleich zu einer Wellenlänge ist. Noch kleiner sind natürlich die Staubkerne. Es wird daher schon eine merkliche Erhöhung des Dampfdruckes erfordern, um Nebel überhaupt zu erzeugen, und zwar eine um so höhere, je kleiner die Staubkerne sind. Die wesentliche Erhöhung von Δ durch künstliches oder natürliches Filtriren der Luft wird hierdurch leicht erklärlich. Nach

den Formeln müsste in absolut reiner Luft sogar überhaupt kein Nebel entstehen, da wir dann sagen können, es seien nur Kerne von unendlich kleinem Durchmesser vorhanden. Zugleich gewinnen wir durch diese Ueberlegung die Ueberzeugung, dass die Grösse Δ nicht von der Menge, sondern von der Grösse der Staubkörner abhängt. Es ist nun höchst wahrscheinlich, dass in gewöhnlicher Luft, wie sie über der Erdoberfläche vorkommt, jede Staubgrösse in jedem nicht zu kleinen Luftvolumen vertreten ist, wenn auch in wechselndem Stärkeverhältniss. Da man nun ferner bei einigermassen günstiger Beleuchtung das Entstehen von einigen wenigen Nebelkugeln ebenso gut sieht, wie von vielen tausenden, so ist es einleuchtend, dass es für die Beobachtung einerlei ist, wieviel Staub von jeder Grösse vorhanden ist, wenn nur überhaupt welcher da ist.

Es geht auch aus den obigen Formeln hervor, dass der Quotient aus dem normalen Drucke in den dem Nebel entsprechenden mit der Temperatur abnehmen würde, da nämlich nach Brunner die Capillarconstante von Wasser sich folgendermaassen ausdrückt:

$$T = 15{,}33215 - 0{,}028\,639\,6\,t^0 \text{ Celsius.}$$

Somit werden in höheren Temperaturen sich unter denselben Umständen leichter Nebel bilden, als in tiefen. Auch dieses wird durch die angegebenen Werthe von Δ bestätigt. Versucht man, aus letzterem die Druckdifferenzen zu berechnen, so erhält man z. B.:

$$\text{bei } 0^0 \quad \log \frac{p_r}{P} = 0{,}0066,$$

$$\text{„ } 40^0 \quad \text{„ „} = 0{,}0036.$$

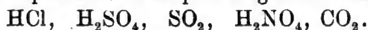
So schnell nimmt nun T allerdings mit der Temperatur nicht ab, wie diesen Werthen entspräche. Man erhält daher für den anfänglichen Radius der Nebelkugeln zwei verschiedene Werthe, nämlich: 0,00015 und 0,00026 mm.

Es scheint somit bei höheren Temperaturen die grössere Dampfdichte doch noch einen in der Rechnung nicht berücksichtigten, befördernden Einfluss auf die Nebelbildung zu haben. Jedenfalls geben aber diese Zahlen eine interessante Anschauung von der Grössenordnung der Staubtheilchen.

Natürlich gelten alle diese Betrachtungen nicht, wenn ausser den Capillarkräften noch andere, z. B. chemische, zwischen den festen Theilchen und dem Dampf wirksam werden. In diesem Fall kann der Nebel viel früher und stärker auftreten; ja, er kann „permanent" werden, d. h. sich schon ohne Uebersättigung bilden und erhalten, sodass Δ negativ wird, also eine Compression dazu gehört, um den Nebel verschwinden zu machen. Auch Coulier und Aitken kennen ein „activ werden" der Luft, besonders bei Verbrennung von organischen Substanzen, wie Papier, Tabak, dann sehr stark bei Schwefelverbrennung, überhaupt bei blosser Erhitzung irgend welcher fester Körper. Soviel ich aber die Berichte über ihre Experimente verstehe, arbeiteten sie mit übersättigter Luft. In diesem Fall werden alle beliebigen neutralen, festen Staubtheilchen genügen, Niederschlag zu erzeugen. Dagegen in gerade gesättigter Luft, wie sie in meinem Apparat vorhanden ist, müssen noch chemische Kräfte hinzukommen

Ich stellte also einige Versuche über den Einfluss von fremden Beimengungen zur Luft an, meist in der Art, dass ich die Luft durch die Flüssigkeit, deren Dampf untersucht werden sollte, hindurch in meinen Apparat sog. Das Resultat derselben war folgendes:

Zunächst liess sich leicht constatiren, dass ausnahmslos in allen Fällen das Vorhandensein von festen Theilchen eine nothwendige Bedingung ist für das Entstehen von irgend welchem Nebel, ob von permanentem oder nicht permanentem. Ja sogar Ammoniak- und Salzsäuredämpfe geben, wenn beide einzeln gut filtrirt und dann zusammengebracht werden, keine Salmiaknebel, was gewiss bemerkenswerth ist. Dagegen entstehen permanente Nebel, sobald zu der gewöhnlichen, mit Wasser gesättigten Luft andere hinzutritt, welche Spuren von Dämpfen folgender Säuren enthält:



$$HCl, \quad H_2SO_4, \quad SO_2, \quad H_2NO_4, \quad CO_2.$$

Am stärksten wirkt Salzsäure, am schwächsten Kohlensäure. Hierzu genügt es, dass die Luft aus einer Flasche entnommen werde, welche die angegebenen Säuren enthält. Oder man lässt sie noch besser durch die Flüssigkeiten selbst

hindurchgehen. Die permanenten Nebel werden hierbei oft so stark, dass nur noch rothes, dann gar kein Licht mehr durch den Cylinder hindurchdringt. In Bezug auf die einzelnen Säuren ist folgendes zu bemerken:

Die Kohlensäure war auf gewöhnliche Weise mit Marmor und Salzsäure erzeugt und dann mittelst doppeltkohlensaurem Natron von den Salzsäuredämpfen befreit.

Die schweflige Säure wird z. B. von Kiessling für sehr „activ" gehalten, weil nach Schwefelverbrennung sehr dicke Nebel entstehen. Ich habe dagegen gefunden, dass, wenn man sie aus ihrer Lösung gewinnt, sie allerdings auch Einfluss hat, aber sehr viel geringeren, und glaube eher, dass jene auffallend starke Erscheinung der Condensation von reinen Schwefeldämpfen, also festen Schwefelkernen zuzuschreiben ist.

Schwefelsäuredämpfe geben sehr starke Nebel. Es mag dies auffallend erscheinen, weil die Dampfspannung der Schwefelsäure immer als verschwindend klein betrachtet wird (z. B. auch von Regnault in den schon genannten Messungen). Doch war es gerade diese Säure, welche mich auf diese ganze Reihe von Versuchen brachte. Als ich nämlich zufällig einmal Luft aus einer Schwefelsäureflasche einsog, bemerkte ich erstens einen entschieden sauren Geschmack und ferner beim Ausathmen einen auffallend verstärkten Hauch. Wohlbemerkt war es nicht Nordhäuser rauchende Schwefelsäure, sondern man kann den Versuch mit jeder Säure machen, nur muss man der allerdings sehr langsamen Verdampfung Zeit und Oberfläche genug gewähren.

Salzsäure, welche ja schon in Luft oft Nebel zeigt. machte den Cylinder sofort ganz undurchsichtig. Nun ist es bekannt, dass die Salzsäurenebel zum grossen Theil aus Salmiak bestehen. Es wäre also möglich, dass das atmosphärische Ammoniak hier wie überhaupt bei allen den zuletzt beschriebenen Erscheinungen als Salzbildner eine Rolle spielt.

Die Versuche, welche ich zur Entscheidung dieser Frage angestellt habe, haben bisher kein genügend sicheres Resultat geliefert. Ich will daher zum Schluss einfach nur folgendes constatiren:

Definirt man „active Luft" präciser als solche, welche

mit gerade gesättigtem Dampf „permanente“ Nebel erzeugt, so genügt es, um solche hervorzubringen, nicht, den neutralen Dunstgehalt, d. h. die Anzahl der Staubkerne zu vermehren, sondern es müssen noch chemische Kräfte auf den Wasserdampf wirken. Als besonders wirksam sind in dieser Beziehung beigemengte Spuren von Säuredämpfen und in der Luft suspendirte Salze, z. B. Salmiak, zu bezeichnen.

IV. Dampfspannungen über Lösungen.

Nachdem durch die vorhergehenden Versuche festgestellt ist, welcher Grad von Sättigung oder Uebersättigung der normalen Luft nöthig ist, damit Nebelbildung eintritt, kann dazu übergegangen werden, mit Hülfe der letzteren den Druck ungesättigter Wasserdämpfe zu bestimmen. Wir dürfen nun freilich nicht mehr, wie es im Anfang angenommen wurde, den Beginn der Nebelbildung mit demjenigen der Sättigung identisch setzen, also die beobachtete Depression D unmittelbar zur Berechnung der Temperatur ϑ_2 verwenden.

Ist nämlich P der Enddruck, bei welchem sich der Nebel bildet, in unserem Fall der Atmosphärendruck, so fällt nach dem vorigen Abschnitt die Sättigung schon mit dem etwas höheren Druck $(P+\Delta)$ zusammen, und ist D die ganze Depression, so wird die Sättigungstemperatur ϑ_2 zu berechnen sein nach der Formel:

$$\log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = k \log \frac{P+D}{P+\Delta},$$

die sich unmittelbar aus der Gleichung (1) der Einleitung ergibt.

Hat man ϑ_2 gefunden, so sucht man in den Spannkraftstabellen den zugehörigen Druck π_2 und erhält aus diesem den unbekannten Anfangsdruck des Wasserdampfes π_1 aus der Proportion:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{P+D}{P+\Delta}.$$

In dieser Weise sind im Folgenden die Spannkräfte der Dämpfe über einigen Lösungen berechnet worden. Die letzteren wurden zu diesem Behuf ebenso wie früher das reine Wasser in den Cylinder A des Apparates gebracht, sodass

der beleuchtende Strahl sich unmittelbar über dem Niveau der Flüssigkeit befand. Im allgemeinen waren die Salzlösungen leichter zu untersuchen, als das reine Wasser, weil sich nicht so leicht Beschläge bildeten. Nur wenn ich auf tiefe Temperaturen herabging, etwa den Apparat in Eis packte, entstanden dieselben leicht. Dann musste immer gewartet werden, bis sie vollständig zurückverdampft waren, weil sich ja sonst die gesättigten Wasserdämpfe des Beschlags gemischt hätten mit den ungesättigten der Lösung, also zu kleine Depressionen erhalten worden wären. Der letztere Umstand zeigte umgekehrt stets sofort das Dasein irgend eines nicht hingehörigen Wassertropfens mit grosser Sicherheit an.

Ueber die numerischen Daten, welche ich benutzte, ist Folgendes zu sagen:

Das k habe ich aus dem Röntgen'schen Werth für das Verhältniss der specifischen Wärmen berechnet, nämlich aus:

$$\gamma = 1{,}4053,$$

woraus sich ergibt:

$$k = 0{,}28841.$$

Gerade diesen Werth von γ habe ich deshalb gewählt, weil er mit Hülfe einer analogen Methode gefunden ist, nämlich aus der adiabatischen Abkühlung einer Luftmasse. Es wird daher umgekehrt diese Abkühlung am genauesten durch jenen Werth wiedergegeben werden.

Zieht man aber den Werth, den Hr. H. Kayser aus der Schallgeschwindigkeit bestimmt hat, vor:

$$\gamma = 1{,}4106,$$

so wird:

$$k = 0{,}29110,$$

also ein Procent grösser. Dadurch erhöhen sich sämmtliche Spannkraftserniedrigungen ebenfalls um ein Procent.

Was ferner die Spannkräfte des reinen Wassers betrifft, so habe ich hierzu die von v. Broch revidirten Regnault'schen Tabellen benutzt, wie sie sich in der Landolt-Börnstein'schen Sammlung finden. Dieselben sind durchschnittlich um 0,03 mm Quecksilber kleiner, als die Regnault'schen, wenigstens in den gewöhnlichen Temperaturen. Unter

0^0 (bei etwa -2^0) schneidet die Broch'sche Curve diejenige, welche Regnault für Eis berechnet hat, gilt also für flüssiges Wasser. In den Tabellen kommen einige Beobachtungen mit einem Stern bezeichnet vor, bei welchen der Nebel unter 0^0 entstanden war, da er aber ganz dasselbe Aussehen hatte, wie über 0^0, so halte ich es für wahrscheinlich, dass er nicht aus Eisnadeln bestand, und dass es also richtiger ist, die Wassercurve zu gebrauchen. Doch ist diese Frage noch als eine offene zu betrachten.

Mit Hülfe dieser numerischen Daten wurde die Berechnung des Dampfdruckes über den Lösungen ausgeführt.

Es handelte sich zunächst darum, zu prüfen, was mit dieser Methode überhaupt geleistet werden könnte. Ich wollte daher nur einige Lösungen untersuchen, deren Dampfdruck schon früher gut bestimmt war. Leider ist die Auswahl in niederen Temperaten, für welche ja allein alle unsere Voraussetzungen gelten, eine sehr beschränkte. Bei weitem am genauesten und vortheilhaftesten zur Vergleichung sind wieder die Regnault'schen Schwefelsäurelösungen. Diese Messungen[1]) reichen von 5 bis 35^0 und sind mittelst befriedigender Interpolationsformeln von Grad zu Grad berechnet worden. Es sei mir an dieser Stelle die Bemerkung gestattet, dass auch hier, wie schon bei anderweitigen Regnault'schen Beobachtungen constatirt worden ist, die Rechnung in den letzten Stellen nicht ganz genau ausgeführt ist, und dass ausserdem aus Versehen die eine Constante der Interpolationsformel durchgängig falsch angegeben ist (die abgedruckte Zahl kommt bei der Berechnung der Constante vor, ist aber nicht die Constante selbst. Es ist der $\log a_1$ in der Formel $f = a_2 + a_1 \beta^t$).

Ich habe also die beiden verdünntesten Regnault'schen Mischungen, nämlich: $(H_2SO_4 + 11 H_2O)$ und $(H_2SO_4 + 17 H_2O)$ hergestellt. Dies geschah dadurch, dass ich eine beliebige Normallösung mittelst schwefelsauren Baryts quantitativ analysirte und ausserdem ihr specifisches Gewicht bestimmte, woraus nach den Kolb'schen Tabellen ebenfalls der Pro-

1) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (3) **15.** p. 179. 1885.

centgehalt sich ergibt. Beide Methoden stimmten innerhalb eines Zehntel Procents überein. Die einzelnen Lösungen wurden dann durch Wägung ebenfalls auf $^1/_{10}$ Proc. genau hergestellt.



$H_2SO_4 + 11\,H_2O$.

ϑ	D Wasser mm	π Nebelmethode mm Quecksilber	π nach Regnault mm Quecksilber	δ	Π	$\lambda = \frac{\pi}{\Pi}$ Nebelmethode	$\lambda = \frac{\pi}{\Pi}$ nach Regnault
0,0°*	798	3,2233	2,8846	−0,339	4,5687*	0,7055*	—
4,0*	821	4,2719	4,0866	−0,185	6,0693*	0,7038*	—
7,3	840	5,3144	5,283	−0,031	7,6202	0,69744	0,6909
12,2	868	7,4008	7,474	+0,073	10,570	0,70018	0,7052
15,2	881	8,9930	9,007	+0,014	12,8374	0,70054	0,7084
19,9	903	12,083	12,244	+0,161	17,256	0,70023	0,7082
24,7	918	16,213	16,325	+0,112	23,1003	0,70187	0,7055
28,6	935	20,407	20,463	+0,004	29,062	0,70217	0,7029
33,2	948	26,603	26,529	+0,074	37,791	0,70393	0,7011



$H_2SO_4 + 17\,H_2O$.

ϑ	D	π Nebelmethode	π nach Regnault	δ	Π	$\lambda = \frac{\pi}{\Pi}$ Nebelmethode	$\lambda = \frac{\pi}{\Pi}$ nach Regnault
0° *	437	3,775	3,776	+0,001	4,569	0,8262	0,8207
4,2°	448	5,084	5,174	+0,090	6,155	0,8260	0,8368
6,5	451	5,969	6,090	+0,121	7,215	0,8273	0,8405
8,5	456	6,834	6,981	+0,147	8,266	0,8268	0,8415
13,0	461	9,231	9,374	+0,143	11,137	0,8288	0,8398
14,8	471	10,345	10,511	+0,160	12,512	0,8268	0,8381
16,4	471	11,419	11,619	+0,124	13,858	0,8294	0,8366
20,3	480	14,635	14,750	+0,115	17,688	0,8274	0,8324
24,5	489	18,899	18,957	+0,058	22,826	0,8280	0,8290
29,2	493	24,972	24,943	+0,029	30,090	0,8299	0,8270
39,0	509	43,282	—	—	51,996	0,8324	—
48,0	531	69,208	—	—	83,188	0,8320	—
50,0	532	79,592	—	—	91,978	0,8327	—

In den beiden vorstehenden Tabellen gibt die erste Columne die Temperatur des Wasserbades, die zweite Columne die kleinste Depression D in mm Wasser, welche beim Barometerstand von 760 mm Quecksilber = 10333 mm Wasser nöthig wäre, um Nebel bei der betreffenden Temperatur zu erzeugen. Die Reduction vom beobachteten auf den Normalbarometerstand geschah durch proportionale Veränderung des

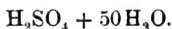
D und Abrundung auf ganze Zahlen. Die dritte Columne enthält die aus den beiden vorigen Daten berechneten Dampfdrucke der Lösung π, die vierte dieselbe Zahl nach Regnault's Beobachtungen; die fünfte Reihe gibt die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, die sechste den Druck des gesättigten Wasserdampfes Π, die siebente und achte die Quotienten λ beider Drucke ebenfalls nach meinen und Regnault's Beobachtungen. Für Temperaturen, welche zwischen den ganzen Graden liegen, wurden letztere aus den Regnault'schen Tabellen geradlinig interpolirt.

Aus diesen Tabellen geht zunächst folgendes Resultat hervor:

Die Abweichungen der beobachteten und berechneten Dampfspannungen sind für beide Lösungen von derselben Grösse, sie sind bei der concentrirteren nicht grösser. Also ist der Fehler nicht mit der Grösse der Depression gewachsen, oder die stattgefundene Abkühlung einmal 3^0 bis 4^0, das andere mal 7^0 bis 8^0, ist in beiden Fällen gleich nahe der theoretischen. Dies könnte nicht der Fall sein, wenn Wärmeleitung stattgefunden hätte, also etwa die Ausgleichung nicht rasch genug vor sich gegangen wäre. Uebrigens habe ich noch durch eigene Versuche gefunden, dass es auf die Schnelligkeit der Ausgleichung in der That innerhalb gewisser Grenzen nicht ankommt, sodass die von mir am meisten gefürchtete Fehlerquelle wegfällt. Andererseits zeigt die Einseitigkeit der Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen, dass irgendwo ein constanter Beobachtungsfehler vorliegen muss, auf dessen wahrscheinliche Ursache wir noch zurückkommen werden. Man bemerke hier nur, in wie hohem Maasse bei diesen niederen Temperaturen der Sättigungsgrad λ von kleinen Unterschieden in den Dampfspannungsbeobachtungen beeinflusst wird. Die ganze Aenderung desselben innerhalb der beobachteten Grenzen beträgt noch nicht eine Einheit der zweiten Stelle. Will man also seine Aenderung mit der Temperatur messen (dies ist ja die Grösse, welche für die Verdünnungswärmen hauptsächlich in Betracht kommt), so muss man die dritte Stelle mit Sicherheit feststellen können. Dazu müssen bei directen Spannungsmessungen die

hundertel Quecksilbermillimeter richtig bestimmt sein, was bekanntlich kaum möglich ist und auch bei den Regnault'schen Beobachtungen nicht erreicht ist. Die Nebelmethode aber braucht nur die ganzen Wassermillimeter genau anzugeben. Letzteres ist zwar durch directe Beobachtung wohl auch schwer zu erreichen. Ich halte es aber bei einiger Vervollkommnung der Messinstrumente und Anwendung der graphischen oder einer anderen Interpolationsmethode für sehr leicht möglich, das D so genau zu interpoliren, dass die Fehler nicht grösser als eine Einheit sind. Jedoch schon in den nicht interpolirten Tabellen schliesst sich der Quotient der Theorie besser an, als der Regnault'sche. Letzterer nimmt theils zu, theils ab, während die Theorie ein Steigen verlangt, wie es meine Werthe im Ganzen zeigen.

Da mein Manometer nur einen Meter lang war, konnte ich stärkere Lösungen nicht untersuchen und gebe daher nur noch einige Werthe für eine von Regnault nicht untersuchte, sehr verdünnte Lösung $H_2SO_4 + 50H_2O$, welche ich für anderweitige Zwecke untersuchte. Sie ist interessant, weil hier zufällig das D fast von der Temperatur unabhängig ist. Daher genügten einige wenige Beobachtungen. Diese Fälle sind die günstigsten, weil bei ihnen Fehler in der Temperaturbestimmung von verschwindendem Einfluss sind.


$H_2SO_4 + 50H_3O$.

ϑ	D	π	Π	λ
0,0°	124	4,3425	4,5687	0,9505
20,0	126	16,547	17,363	0,9530
28,1	129	26,920	28,229	0,9536
35,1	130	40,125	42,016	0,9550
47,0	133	75,582	79,011	0,9566

Ausser diesen Schwefelsäurelösungen habe ich dann noch drei Lösungen eines festen Salzes, des Kochsalzes untersucht. Dasselbe habe ich gewählt, weil seine Dampfspannungen von Wüllner und Tamann untersucht, und von ersterem empirische Regeln für dieselben gegeben sind. Ferner existiren auch in thermochemischer Hinsicht wohl die meisten guten Beobachtungen über dasselbe. Ich

habe die Concentrationen von Tamann gewählt, um direct vergleichen zu können. Dabei hat sich aber gezeigt, dass die Concentration nicht ganz constant zu erhalten war, da durch die Art der Versuche selbst stets etwas Dampf verloren geht. Leider war diese Fehlerquelle von mir bei den H_2SO_4-Lösungen noch nicht bemerkt worden; da diese jedoch nur unter 35° untersucht wurden, werden die Abweichungen sehr gering sein. Ich habe also vor dem Versuche abgewogen pro 100 g Wasser folgende Mengen NaCl:

14,78, 21,95, 35,57 g

und bestimmte nach den Versuchen durch Abdampfen die Concentrationen zu:

15,38 22,05 35,87.

Bei der zweiten und ditten Lösung habe ich bei der Berechnung eingesetzt die arithmetischen Mittel:

22,0 und 35,77.

Aber bei der Untersuchung der ersten Lösung zerbrach mir der Apparat, und es vergingen mehrere Wochen, bis ich die Versuchsreihe fortsetzte. Inzwischen hatte die Lösung in einer blos verkorkten Flasche gestanden, die Concentration war daher in dem angegebenen hohen Maasse geändert. Ich erhielt dementsprechend eine der ersten nahezu parallele Depressionscurve, deren Ordinaten sich in der That zu den früheren sehr nahe verhielten, wie 14,78 : 15,38. Ich habe daher die zweite Curve auf die erste reducirt, indem ich die Depressionen proportional dem Procentgehalt änderte. Es ist die Grösse der Depressionen überhaupt ein sehr empfindliches Mittel für die Concentrationen: es ist mir mehrere mal passirt, dass mir hierdurch kleine Irrthümer in den Wägungen angezeigt wurden. Die Tabellen sind ähnlich eingerichtet, wie die vorigen, nur steht statt des Sättigungsgrads $\lambda = \pi / \Pi$ jetzt diejenige Grösse, welche Tamann die relative Spannkraftserniedrigung nennt:

$$\mu = \frac{(\Pi - \pi) \,.\, 1000}{\Pi \, s} = \frac{(1 - \lambda)\, 1000}{s},$$

wo s die Salzmenge auf 100 Wasser ist. Tamann hat dieselbe von 49° an berechnet, denn hier beginnen erst seine Beobachtungen. Da seine und meine Temperaturen nicht

genau übereinstimmen, so habe ich für das zu vergleichende μ von Tamann immer aus seinen drei nächsten Beobachtungen das Mittel genommen. Dadurch ist es auch etwas freier von seinen Beobachtungsfehlern geworden.

14,78 NaCl.

V	D	π	Π	μ	Tamann
*20,4°	232*	16,270	17,797	5,805	—
*24,0	240*	20,214	22,152	5,919	—
*30,5	248*	29,579	32,426	5,941	—
35,5	256*	39,154	42,957	5,990	—
*39,7	266	49,126	53,991	6,097	—
44,3	270	62,597	68,822	6,12	—
53,1	295	97,064	107,176	6,384	6,12
69,4	342	204,44	227,30	6,804	6,00
78,3	380	294,17	329,75	7,300	5,95

* von 15,38 auf 14,78% reducirt.

22,05 NaCl.

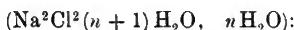
0°	329	3,9913	4,5687	5,745	—
10,4°	352	8,1216	9,3836	6,125	—
21,6	376	16,536	19,157	6,219	—
30,1	396	27,302	31,691	6,295	—
39,8	418	46,699	54,281	6,340	—
49,6	442	77,416	90,159	6,425	6,46
64,2	485	154,49	180,482	6,546	6,42
75,8	525	254,77	289,587	6,822	6,28

35,77 NaCl.

0°	629	3,4719	4,5687	6,712	—
13,2°	668	8,5960	11,283	6,658	—
16,4	692	10,488	13,858	6,806	—
29,0	737	22,504	29,022	6,808	—
41,5	803	44,603	59,425	6,973	—
49,6	842	67,527	90,159	7,018	6,92
59,1	893	106,54	142,76	7,093	6,79
63,9	911	133,17	178,05	7,046	6,71

Man sieht nun auf den ersten Blick, dass zwar meine Werthe von μ sich nach unten hin anschliessen an die von Tamann, dass sie aber in den von letzterem beobachteten Temperaturen weit grösser sind, und dass der Unterschied mit der Temperatur erheblich zunimmt. Ja, meine Werthe wachsen stetig, während Tamann's abnehmen, wie man aus seinen vollständigen Tabellen noch genauer erkennt. Es ist nun sehr möglich, wenn auch noch nicht streng zu beweisen,

dass beides richtig ist. Bekanntlich hat NaCl bei gewöhnlicher Temperatur eine negative Verdünnungswärme, wonach der Quotient λ abnehmen, μ also steigen müsste, was es nach meinen Tabellen auch thut. Nun macht aber Thomsen für die Aenderung der Verdünnungswärmen mit der Temperatur folgende Angaben:



$$(Na^2Cl^2(n+1)\,H_2O,\quad n\,H_2O):$$

n	Wärmetönung
100	$-495\,c + 12{,}5\,t$
200	$-331\,c + 12{,}0\,t$

Hiernach wechselt die Wärmeentwickelung, welche beim Mischen von 100 (resp. 200) Wasser zu den Lösungen $2\,NaCl + 101\,H_2O$ (resp. $2\,NaCl + 201\,H_2O$) entsteht, ihr Zeichen bei einer Temperatur von 40^0 (resp. 28^0). Es sind dies allerdings viel verdünntere Lösungen, als die hier vorliegenden. Es ist aber anzunehmen, dass das thermische Verhalten sich auch bei den concentrirteren ähnlich verhält. Es müsste daher irgendwo ein Maximum des μ zu finden sein, welches aber durch die Fehlerhaftigkeit meiner Beobachtungen in Temperaturen über 30^0 verdeckt wird.

Ich hatte nun gehofft, dass Hrn. Wüllner's Beobachtungen, die bei 20^0 beginnen, eine bessere Uebereinstimmung ergeben würden. Doch hat er dieselben bekanntlich in folgendes Gesetz zusammengefasst:

$$\Pi - \pi = 0{,}006\,\Pi.$$

Es soll also die relative Spannkrafterniedrigung sowohl von der Concentration, als von der Temperatur unabhängig sein. Beides ist mit Tamann's und meinen Beobachtungen unvereinbar und kann wohl nur als eine ungefähre Annäherung Geltung haben. Ich habe daher aus einigen, dem Zufall nach herausgegriffenen directen Wüllner'schen Beobachtungen über seine 15procent. Lösung die relativen Spannkraftserniedrigungen neu berechnet. Dieselben müsste nahe identisch sein mit Tamann's und meinen Werthen für 14,78 Proc. Es zeigt sich aber, wie man aus folgender kleinen Vergleichstabelle ersieht, dass Wüllner's μ noch schneller und stärker

abnimmt, als Tamann's, und dass die Differenz zwischen seinen und meinen Zahlen zuerst positiv, dann negativ ist.

Wüllner		Tamann		Nebelmethode	
19,9°	8,75	—	—	20,4°	5,805
24,2	8,80	—	—	24,0	5,919
29,9	7,39	—	—	30,5	5,941
35,0	7,67	—	—	35,9	5,990
40,9	6,66	—	—	39,7	6,097
45,7	7,93	—	—	44,3	6,12
49,8	6,57	49,2°	6,05	—	—
53,8	5,76	52,3	6,48	53,1	6,384
60,9	5,98	61,7	5,99	—	—
68,7	5,55	68,5	6,13	—	—
—	—	69,4	6,80	—	—
72,2	5,57	71,1	5,82	—	—
—	—	77,7	5,98	78,2	7,30
92,0	5,09	93,4	5,81	—	—
100,5	5,41	100,4	5,90	—	—

Hr. Wüllner hat aber aus seinen Beobachtungen geschlossen, dass μ constant sei, und meint selbst, die zu grossen Werthe der tiefen Temperaturen seien Fehler, die vielleicht durch absorbirte Luft hervorgebracht seien.

Ich möchte daher aus der schlechten Uebereinstimmung der drei Beobachtungsreihen keinen Schluss gegen die Anwendbarkeit meiner Methode in den tieferen Temperaturen ziehen; zumal die sich ergebenden Differenzen, einerseits mit Regnault, andererseits mit Wüllner, entgegengesetztes Vorzeichen haben, und ausserdem die negativen Verdünnungswärmen für meine und gegen die Wüllner'schen Zahlen sprechen.

Dagegen ist nicht zu bezweifeln, dass bei den grossen Abweichungen in höheren Temperaturen der Fehler in den mangelhaften Voraussetzungen meiner Methode beruht, weshalb wir jetzt daran gehen wollen, dieselben einer nochmaligen Revision zu unterziehen.

Wir haben also erstens angenommen, das Luft-Wassergemenge folge der Formel:

$$pv = R\vartheta,$$

also dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz. — Denn nur mit Hülfe dieser Beziehung ist die Formel:

$$\log \frac{P_1}{P_2} = k \log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2}$$

abgeleitet worden.

Zweitens sollte: $k = \frac{c_p - c_v}{c_p}$

für das Gemenge denselben Werth wie für trockene Luft besitzen.

Drittens durfte die Gegenwart von Luft keinen Einfluss haben auf die Spannkraft des Wasserdampfes.

Was zunächst das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz anbetrifft, so zeigt eine kurze Ueberlegung, dass wir vorläufig ohne dasselbe nicht auskommen können. Denn selbst wenn wir eine genauere Beziehung zwischen p, v und ϑ z. B. die van der Waals'sche oder Clausius'sche adoptiren wollten, so hätte das wenig praktischen Werth, da ja sämmtliche Daten über die Zahl k eben mit Hülfe des Mariotte'schen Gesetzes gewonnen sind. Sowohl die theoretische Berechnung des c_v aus dem c_p, wie sie Clausius ausgeführt hat, als die verschiedenen Methoden zur Bestimmung von $\gamma = c_p / c_v$ (auch die durch Schallgeschwindigkeit) beruhen eben auf der Poisson'schen Formel für die adiabatische Curve. Es wäre also widersinnig, diese Werthe in eine andere Formel einzusetzen. Wegen dieser Sachlage ist man aber auch berechtigt, die Fehler, die wir durch die Anwendung des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes machen, als sehr klein anzusehen, weil eben das k dem ungenauen Gesetze gleichsam adaptirt ist, und der Fehler sich deshalb grösstentheils aufheben wird.

Dagegen lässt sich, wie schon die Tabellen ergeben, unsere zweite Voraussetzung in höheren Temperaturen nicht aufrecht erhalten. Wir wollen daher ermitteln, wie man das k des Gemenges aus den entsprechenden Grössen der einzelnen Gase ermitteln kann.

Es werde jetzt nach Clausius c_v mit c, c_p mit c' bezeichnet. Der Index (1) beziehe sich auf das erste Gas (Luft), der Index (2) auf das zweite (Wasserdampf) und (1,2) auf das Gemenge. Schliesslich seien m_1 und m_2 die Mengen der beiden Gase in dem Volumen v.

Dann ist die Wärmemenge, welche dem ersten Gas zugeführt wird, nach dem ersten Hauptsatze:

$$dQ_1 = m_1\, c\, d\vartheta + A p_1\, dv,$$

wo A das reciproke mechanische Wärmeäquivalent ist.

Da nun:

$$p_1 v = R_1\, \vartheta\, m_1$$

und

$$A R_1 = c_1' - c_1,$$

so ist auch:

$$dQ_1 = m_1 (c_1 + A R_1) d\vartheta - R_1 \frac{\vartheta m_1}{p_1} dp_1,$$

oder:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta} = m_1 c_1' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_1 (c_1' - c_1) \frac{dp_1}{p_1}.$$

Analog gilt für das zweite Gas:

$$\frac{dQ_2}{\vartheta} = m_2 c_2' \frac{d\vartheta}{\vartheta} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{dp_2}{p_2}.$$

Die Summe der linken Seiten ist gleich 0, weil die Ausdehnung adiabatisch geschieht, also:

$$(m_1 c_1' - m_2 c_2') \frac{d\vartheta}{\vartheta} = m_1 (c_1' - c_1) \frac{dp_1}{p_1} - m_2 (c_2' - c_2) \frac{dp_2}{p_2}.$$

Nun ist aber:

$$\frac{dp_1}{p_1} = \frac{dp_2}{p_2},$$

also können wir auch schreiben, wenn $P = p_1 + p_2$:

$$\frac{d\vartheta}{\vartheta} = \frac{m (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1 + m_2 c_2} \frac{dP}{P}$$

oder integrirt:

$$\log \frac{\vartheta_1}{\vartheta_2} = \frac{m_1 (c_1' - c_1) + m_2 (c_2' - c_2)}{m_1 c_1' + m_2 c_2'} \log \frac{P_1}{P_2},$$

oder es ist das gesuchte:

$$k_{12} = \frac{m_1 k_1 c_1' + m_2 k_2 c_2'}{m_1 c_1' + m_2 c_2'}.$$

Hiernach muss man, um k_{12} zu finden, entweder c und c_1' oder c' und γ für beide Gase kennen. Nun ist γ leider für Wasserdampf noch nicht experimentell bestimmt. Es liegt also nur das c_2 vor, wie es Clausius aus dem Reg-

nault'schen c_2' mit Hülfe gewisser vereinfachender Annahmen berechnet hat. Deshalb habe ich es vorläufig noch unterlassen, die unbequeme Berechnung des k_{12} für jede einzelne der Tabellenbeobachtungen auszuführen. Auch könnte man dieselbe im allgemeinen nur durch Näherung ausführen, weil ja das Mengenverhältniss m_1 / m_2 bei den Lösungen erst noch zu bestimmen ist. Um jedoch eine Anschauung von der Grösse der hierdurch eintretenden Correction zu erhalten, habe ich für einige Temperaturen k_{12} mittelst Clausius'scher Zahlen für gesättigte Luft berechnet. Es ist zu bemerken, dass für ungesättigte Dämpfe die Abweichung offenbar kleiner wird.

Während also für trockene Luft ist:

$$k = 0{,}2884,$$

wird es für gesättigte von:

$$10^0 = 0{,}2876, \quad 30^0 = 0{,}2848, \quad 50^0 = 0{,}2796, \quad 70^0 = 0{,}2675.$$

Man sieht also, dass unter 30^0 die Differenz noch nicht 1 Proc. erreicht, also auch die Spannkraftserniedrigung sich mit analoger Genauigkeit berechnet. Dagegen bei 70^0 beträgt der Fehler schon über 7 Proc., ist also von derselben Grössenordnung, wie die Unterschiede zwischen Wüllner's und Tamann's Zahlen einerseits und den meinen andererseits. Ich möchte diese Unterschiede daher hauptsächlich auf jenen Fehler in der k-Bestimmung zurückführen. Es würde daraus folgen, dass die Grösse μ bei mir zu schnell, die Grösse λ (siehe die H_2SO_4-Tabellen) zu langsam steigt, dass sich also negative Verdünnungswärmen vorläufig noch zu gross, positive zu klein ergeben würden, was ich auch durch Rechnung bestätigen konnte.

Was nun endlich den Einfluss der Luft anbetrifft, so ist es eine bekannte von Regnault constatirte Thatsache, dass die Spannkraft der Dämpfe in lufterfüllten Räumen geringer ist als im Vacuum. Dieses Resultat ist auch theoretisch zu erwarten, da Flüssigkeiten, welche mit Luft in Berührung stehen, stets Luft absorbiren, und ihrerseits die gelöste Luft wie alle gelösten Körper den Druck des Flüssigkeitsdampfes herabsetzen muss. Unserer Berechnung der

Dampfspannungen von Lösungen haben wir aber Spannkräfte zu Grunde gelegt, die im Vacuum gemessen sind, und haben angenommen, dass die resultirenden Zahlen ebenfalls für das Vacuum gelten sollten. Wie die Betrachtungen der Hauptformel (1) ergibt, ist diese Annahme nur dann berechtigt, wenn der Einfluss der Luft ein derartiger ist, dass er die Spannung über reinem Wasser einerseits und die über den Lösungen andererseits um gleiche Bruchtheile verringert. Ob dies der Fall ist, wissen wir nicht. Wahrscheinlich ist, dass die Lösungen weniger Luft absorbiren, also auch ihre Spannkräfte denen im Vacuum näher kommen. Gross kann der so entstandene Fehler jedenfalls nicht sein, es handelt sich jedenfalls nur um eine Correction der Grösse Δ, also um eine Correction zweiter Ordnung. Immerhin wäre es möglich, dass die berechneten Spannkraftserniedrigungen um ein weniges zu klein ausfallen.

Hiergegen sprechen aber die Differenzen zwischen Regnault's und meinen Zahlen. Dieselben liegen fast alle in der entgegengesetzten Richtung. Absolut genommen sind dieselben sehr klein, sie überschreiten selten 0,16 mm, doch betragen sie oft mehrere Procente der Spannkraftserniedrigung. Nach den letzten Ueberlegungen sind dieselben schwer zu erklären. Es mag vermessen erscheinen, den Fehler bei einem so ausgezeichneten Beobachter wie Regnault suchen zu wollen. Ich möchte indessen doch zu bedenken geben, dass Regnault seine Lösungen nicht auskochen durfte, um ihre Concentration nicht zu verändern. Dann aber mussten die Lösungen Spuren von Luft enthalten, und es wäre eine schwache Luftspannung mitgemessen worden. Ferner kann es immerhin sein, dass auch Schwefelsäuredämpfe sich bei den Messungen bemerkbar gemacht haben. Es wäre also denkbar, dass alle Regnault'schen Zahlen etwas zu hoch sind. Auch die in der Einleitung erwähnten thermochemischen Berechnungen machen es mir aus ganz anderen Gründen sehr wahrscheinlich, dass wenigstens für die Spannungen der concentrirtesten Lösungen von Regnault zu hohe Zahlen angegeben sind. In der That müssten hier die erwähnten Fehlerquellen am meisten Einfluss haben.

Als **Schlussergebniss** unserer Betrachtungen und Versuche über die Nebelbildung können wir daher folgendes feststellen:

Das Entstehen von Nebeln in feuchter Luft fällt nicht genau mit dem Eintritt der normalen Sättigung zusammen, sondern mit einer etwas grösseren. Es rührt dies zum Theil daher, dass über convexen Nebelkügelchen grössere Dampfspannung herrscht, als über ebenen Flächen.

Dennoch ist wenigstens mittelbar nach Anbringung einer Correction die Nebelbildung ein empfindliches und genaues Kriterium der Sättigung, wenn man Sorge trägt, dass:

erstens die Luft eine annähernd normale Menge von festen Staubtheilchen enthält; hierzu genügt, dass sie nicht filtrirt und von Zeit zu Zeit erneuert werde.

zweitens die Luft frei ist von irgend welchen Körpern, welche chemische Kräfte auf den Wasserdampf ausüben; als solche sind hauptsächlich feste Salze und Dämpfe von Säuren zu fürchten.

Sind diese Bedingungen erfüllt, so liefert die adiabatische Abkühlung ein bequemes Mittel, den Sättigungsgrad der Luft, z. B. also den Dampfdruck von Lösungen zu berechnen.

Diese Berechnung liefert bei niederen Temperaturen, also etwa unter 30° C., Werthe der Spannkraftserniedrigungen, welche von Beobachtungsfehlern freier sind, als die directen Messungen mittelst Quecksilberhöhen.

Um aber bei höheren Temperaturen eine ähnliche Genauigkeit erwarten zu dürfen, müsste das Verhältniss der specifischen Wärmen des Wasserdampfes genauer bestimmt sein, als es bisher geschehen ist.

Berlin, im October 1885.

III. *Untersuchungen über Capillarität;*
von B. Weinstein.
(Habilitationsschrift.)

Die Theorie der Capillarität kann selbst für unser jetziges Wissen weder physikalisch noch analytisch als abgeschlossen betrachtet werden. Zwar ist man darüber klar, welche Annahmen über die Grösse, Vertheilung und Kraftwirkung der kleinsten Theilchen der Körper genügen, die hervorragendsten Erscheinungen der Capillarität zu erklären, aber einerseits reichen diese Annahmen nicht für alle Verhältnisse aus, man ist namentlich nicht im Stande, aus ihnen die mit wachsender Temperatur thatsächlich eintretenden Veränderungen abzuleiten, andererseits haben die bisherigen Bearbeitungen der Capillaritätstheorie zu anscheinend nicht identischen Resultaten geführt. In dem nachfolgenden ersten Aufsatz gehe ich erst auf den letzteren Punkt ein, die weiteren Arbeiten werden neue experimentelle Ergebnisse enthalten, und den Schluss soll eine Erweiterung der Gauss'schen Capillaritätstheorie bilden.

I. Ueber die analytische Darstellung der Constanten der Capillaritätstheorie auf Grund der Young-Laplace'schen Hypothesen.

1. Die Constanten, die in Formeln, welche eine gewisse Erscheinung an einer Substanz beschreiben, vertreten sind, messen gewisse, der betreffenden Substanz zugehörige Eigenschaften, und wenn man für diese Eigenschaften eine mechanische Erklärung aus der inneren Constitution der Substanz ableitet, erhält man für diese Constanten analytische Darstellungen, welche die gemachten Annahmen gleichsam wiederspiegeln. Gehen verschiedene Entwickelungen von denselben Grundannahmen aus, so müssen nicht blos die Endformeln, die sie für eine bestimmte Erscheinung ergeben, analytisch identisch sein, es müssen auch die in diesen Endformeln vertretenen Constanten in ganz gleicher Weise bestimmt sein. Das ist nun in der Capillaritätstheorie, wo es

sich um zwei solche, von Laplace mit K und H bezeichnete Constanten handelt, nicht der Fall. Poisson[1]) erhält selbst da, wo er genau den Annahmen von Laplace und auch seinem Ideengange folgt, für K und H andere Ausdrücke, als dieser. Die von Gauss[2]) eingeführten Constanten stimmen weder mit den Laplace'schen noch mit den Poisson'schen überein. Ferner gelangt Stahl[3]) von derselben Grundgleichung, von der Gauss ausgegangen ist, doch zu Ausdrücken für jene Constanten, die, selbst wenn man die von ihm eingeführten Verallgemeinerungen fallen lässt, mit den von Gauss gegebenen nicht übereinstimmen.

Stahl's Resultate müssen übergangen werden, weil die zu ihnen führenden analytischen Entwickelungen nicht genügend bekannt gegeben sind. Von Young, dem eigentlichen Begründer der Capillaritätstheorie, existiren Festsetzungen über jene Constanten nicht. Es bleiben für eine eingehende Betrachtung nur die Untersuchungen von Laplace, Poisson und Gauss, da alle anderen späteren Entwickelungen nur Bearbeitungen der grundlegenden Theorien dieser Forscher darstellen. Von Poisson sollen auch nicht die von ihm nach seinen Ansichten über das Zustandekommen der Capillaritätserscheinungen aufgestellten Ausdrücke für die Constanten benutzt werden, sondern nur die, welche er im Sinne der Laplace'schen Theorie abgeleitet hat, weil diese allein mit denen von Laplace und Gauss vergleichbar sind.

Ich will im Folgenden zunächst zeigen, dass Poisson's Ausdrücke analytisch nicht exact sind, wenn sie auch bei den üblichen Annahmen über die Molecularkräfte numerisch sich von denen Laplace's nur unwesentlich unterscheiden mögen, und zweitens, dass die in Gauss' Theorie vertretenen Constanten nicht, wie das neuerdings mehrfach geschehen ist, mit dem Laplace'schen identificirt werden dürfen. Dabei wird sich ergeben, dass, wenn man die Young-Laplace'schen Hypothesen über die Entstehungsweise der Capillaritätserscheinung zu Grunde legt, vom physikalischen

1) Poisson, Nouvelle théorie de l'action capillaire. p. 9—17.

2) Gauss' Werke. Ausgabe von 1867. 5. p. 31—77.

3) Stahl, Pogg. Ann. 139. p. 239 ff. 1870.

Standpunkt die Gauss'schen Constanten als die massgebenden bezeichnet werden müssen. An sich steht uns ja Gauss' geniale Theorie der Capillaritätserscheinungen, weil sie auf dem Energieprincip beruht, näher, als irgend eine andere, und jetzt, wo durch die schönen Arbeiten von van der Waals, dem aber Gauss' Untersuchungen fremd geblieben zu sein scheinen, diese Theorie auch für die Ableitung der Zustandsgleichungen der Körper massgebend wird, ist es gut, darauf hinzuweisen, dass der grosse Mathematiker hier wie in so vielen anderen Gebieten der Physik den richtigen Weg schon angegeben hat, den man jetzt erst nach vielen Jahrzehnten zu wandeln beginnt.

2. Es sei M ein an der Oberfläche einer Flüssigkeit gelegener Punkt, ω ein Element dieser Oberfläche, welches diesen Punkt umgibt, zieht man durch alle Punkte des Umfanges von ω Parallelen zu der durch M gehenden Normale der Oberfläche, so bekommt man einen sehr dünnen Flüssigkeitsfaden, der in M senkrecht gegen die Oberfläche stösst. Denken wir uns den Faden hinlänglich weit von allen seitlichen Begrenzungen, wozu nur gehört, dass er nirgend in die Wirkungssphäre der an einer solchen Begrenzung liegenden Molecüle tritt, so wird der Faden seitlich keine resultirende Anziehung oder Abstossung erfahren, er erleidet nur in Richtung seiner Länge eine gewisse Einwirkung, und zwar zieht ihn alle Flüssigkeit, die sich oberhalb einer durch M gelegten Tangentialebene CD befindet, nach oben. Die Flüssigkeit unterhalb der Tangentialebene können wir durch eine der Tangentialebene parallel laufende Ebene begrenzt denken, sie wirkt dann auf den in ihr liegenden

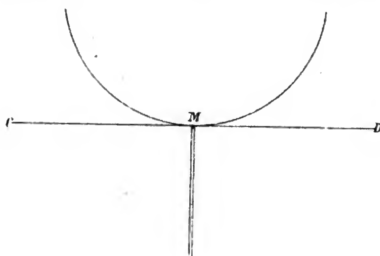


Fig. 1.

Theil des Fadens im ganzen weder ziehend, noch stossend. Die zwischen der Tangentialebene und der Oberfläche der Flüssigkeit befindliche (bei convexer Gestalt der Oberfläche hinzuzudenkende) Flüssigkeit werde als Meniscus bezeichnet, ferner sei die Tangentialebene Ebene rechtwinkliger Coordinaten ξ, η, die in der Flüssigkeit verlaufende Normale Axe der ζ.

Ein Stück des Fadens, welches von M ausgeht und im Abstande $\zeta = 2l$ von der Tangentialebene aufhört, wird also von dem Meniscus nach oben, von der Flüssigkeit zwischen den beiden Ebenen $\zeta = 0$ und $\zeta = 2l$ gar nicht, von der unterhalb der Ebene $\zeta = 2l$ befindlichen nach unten gezogen. Bezeichnen wir die Kraft, mit der das letztere geschieht, durch K, die Kraft des Meniscus mit $H(1/\alpha)$, wo bekanntlich $1/\alpha$ die mittlere Krümmung der Oberfläche an der Stelle, wo sie vom Faden getroffen wird, angibt, so ist, abgesehen von der Schwerkraft und einem etwaigen äusseren Druck, die ganze, den Faden angreifende Kraft:

$$N = K - H\frac{1}{\alpha}\cdot$$

An sich sind die Grössen K und H keine Constanten, denn streng genommen wird sowohl die Masse der ziehenden Flüssigkeit, wie die des gezogenen Fadens in Betracht kommen müssen, aber wenn man den Molecularkräften die Eigenschaft zuschreibt, dass sie schon in ganz geringen Entfernungen jede merkliche Intensität verlieren, ist die Ausdehnung der ziehenden Massen und des gezogenen Fadens ohne Belang, nur darf dieselbe nach den entscheidenden Richtungen nicht unter den Betrag der Wirkungsweite der Molecularkräfte sinken. Unter diesen Voraussetzungen sind also die Grössen K und H in der That Constanten, sie ändern ihre Beträge nur, wenn der innere Zustand der betreffenden Flüssigkeit geändert wird. Indessen ist es physikalisch besser, für die einzelnen Massen bestimmte, an die Hypothesen über die Molecularkräfte gebundene Grenzen einzuführen, und das soll später geschehen.

3. Die Constante K, mit der wir uns zuerst beschäftigen, ist von Laplace nicht für sich allein bestimmt, sondern mit der Grösse H zugleich dadurch gewonnen worden, dass

Laplace die Anziehung der Flüssigkeit berechnete, die man zu dem Meniscus noch hinzufügen müsse, wenn man die ganze Masse unbegrenzt machen wollte. Es ist aber leicht, sie aus ihrer Definition in dem Laplace'schen Sinne abzuleiten.

Sei OO die ebene Begrenzung, S eine von zwei zu OO parallen Ebenen eingeschlossene Schicht einer seitlich und nach unten beliebig ausgedehnten Flüssigkeitsmasse, MA ein gegen OO senkrecht gerichteter Flüssigkeitsfaden, dessen oberes Ende M von OO um a absteht, während sein unteres Ende A von OO um b entfernt ist. ω bezeichne den gegen den Querschnitt einer Wirkungskugel als sehr klein anzunehmenden Querschnitt des Fadens, $d\zeta$ die Länge eines von der sehr dünnen Schicht S um χ abstehenden Elements desselben, r die Entfernung des Elements von einer Stelle P der Schicht, N den Ort, wo die Axe des Fadens die Schicht S trifft.

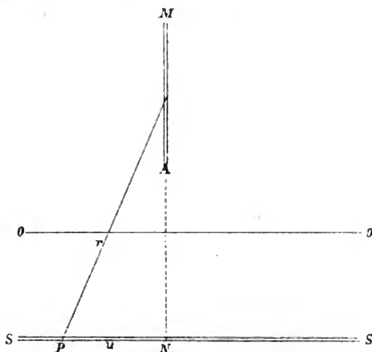


Fig. 3.

Alle Punkte, die auf demselben Ringe um N herumliegen, ziehen $d\zeta$ gleich stark an, ist also dx die Dicke der Schicht S, u der Radius NP eines Ringes um N, $f(r)$ die Kraftwirkung zweier um r voneinander abstehender Molecüle, die beide die Masseneinheit haben, ϱ die als überall gleich angesehene Dichte der Flüssigkeit und des Fadens, so ist die Anziehung der Schicht SS genommen in Richtung des Fadens:

$$\chi'' = 2\pi\omega\varrho^2 dx\, d\zeta \int du \frac{ux}{r} f(r).$$

u, x und r sind durch die Gleichung verbunden:

$$r^2 = u^2 + x^2,$$

also wird $udu = rdr$ und:

$$\chi'' = 2\pi\omega\varrho^2 x\, dx\, d\zeta \int f(r)\, dr.$$

Die untere Grenze von r ist x, die obere dürfen wir beliebig wählen, nur darf sie nicht so klein sein, dass sie unter die Grösse des Wirkungsradius sinkt, nennen wir sie h und setzen:

$$\int_x^h f(r)\, dr = \varphi(x),$$

wo also $\varphi(x)$ die Potentialfunction der Molecularkräfte bedeutet, so wird:

$$\chi'' = 2\pi\omega\varrho^2 x\, dx\, d\zeta\, \varphi(x),$$

also die Attraction der ganzen Flüssigkeitsmasse:

$$\chi' = 2\pi\omega\varrho^2 d\zeta \int_\zeta^{h'} x\,\varphi(x)\, dx.$$

Die untere Grenze ζ bezeichnet den Abstand des Fadenelements $d\zeta$ von der Oberfläche OO der anziehenden Masse, die obere h' ist wieder beliebig, nur muss sie mindestens so gross sein, wie ein Wirkungsradius. Ich setze:

$$\int_\zeta^{h'} x\,\varphi(x)\, dx = \chi(\zeta)$$

und bekomme für die Anziehung der ganzen Masse auf den ganzen Faden:

$$\chi = 2\pi\omega\varrho^2 \int_b^a \chi(\zeta)\, d\zeta.$$

Um zur Grösse K zu gelangen, haben wir hierin $b = 0$ zu machen; so bekommen wir:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^a \chi(\zeta)\, d\zeta = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^a d\zeta \int_\zeta^{h'} x\, dx \int_x^h f(r)\, dr.$$

Es muss nun besonders hervorgehoben werden, dass dieser Werth ohne irgend welche Vernachlässigungen gewonnen ist, er gilt, welches auch das Gesetz $f(r)$ der Molecularwirkungen sein mag, wie gross oder wie klein auch die anziehende und die angezogene Masse gewählt wird. Nur wenn man K als Constante betrachten, sie von den Dimen-

sionen der anziehenden Schicht und des angezogenen Fadens unabhängig machen will, hat man die übliche Hypothese einzuführen, derzufolge die Wirkungsweite der Molecüle selbst gegen für uns nur eben merkliche Beträge gering ist. Alsdann hat man die Grenzen a, h', h nach unten hin kleiner, als die Wirkungsweite zu wählen, nach oben hin darf man sie beliebig gross ansetzen, und darum macht sie Laplace gleich ∞. Wir wollen den Laplace'schen Ausdruck durch K_L bezeichnen, also setzen:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty \chi(\zeta)\,d\zeta = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty d\zeta\int_\zeta^\infty x\,dx\int_x^\infty f(r)\,dr.$$

Für genau dieselbe Constante findet Poisson:

$$K_P = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty \frac{r^3}{3} f(r)\,dr,$$

und auch er hat in der Rechnung nirgends Vernachlässigungen eingeführt.

4. Er denkt sich eine Flüssigkeitsmasse, die an einer Seite durch eine stetig gekrümmte Fläche begrenzt ist, und betrachtet einen dünnen Flüssigkeitsfaden, der diese Fläche senkrecht trifft. Den Faden nimmt er unbeschränkt lang (indéfiniment prolongé), aber nicht, wie Laplace, ausserhalb der Flüssigkeit ins Unbegrenzte fortgesetzt, sondern innerhalb derselben, und die Kraftwirkung zerlegt er, wie Laplace, in eine solche des Meniscus und eine solche der Flüssigkeitsmasse. Diese Kraftwirkung auf den bezeichneten Faden soll nun im ganzen sein:

$$N = K - H\frac{1}{\alpha}\cdot$$

Aber wenn man den Flüssigkeitsfaden und die Flüssigkeit nach derselben Seite unbegrenzt denkt, wirkt nach Abtrennung des Meniscus die übrige Flüssigkeit auf den Faden als Ganzes überhaupt nicht, die Grösse K muss in dem Ausdruck für N in der Poisson'schen Definition fehlen. Hier steckt, wie ich glaube, der Hauptirrthum aller Poisson'schen Deductionen in Bezug auf die Laplace'sche Theorie, und er wird dadurch veranlasst, dass Poisson die Flüssig-

keitsstücke, für deren Verhältniss zu einander er Gleichgewichtsbedingungen aufstellen will, sich nach derselben Seite unbegrenzt denkt.

Hiernach ist K bei Poisson, wenigstens nach seiner Wortdefinition, die Kraft, durch die der Flüssigkeitsfaden von der ihn umgebenden Flüssigkeitsmasse nach innen gezogen wird, es ist die Kraft „relative à la portion du liquide terminé par le plan *CMD* (eine Ebene, welche in M den Meniscus abschneidet) et dont le cylindre fait partie.“ Bei der Berechnung dieser Grösse folgt Poisson freilich einer anderen Anschauung, da nimmt er Rücksicht darauf, dass diejenigen Theile der Flüssigkeit, die einen Theil des Fadens umringen, keine resultirende Kraft auf denselben ausüben.

Er zerlegt die Flüssigkeitsmasse, statt, wie Laplace es thut, in Schichten, in einzelne dem angezogenen Faden parallele Fäden. Ist u die Entfernung eines solchen Fadens von der Axe des gegebenen Fadens, r der Abstand zweier Elemente der bezüglichen Fäden, sind ζ und ζ' die Entfernungen der Elemente von der durch M gelegten Tangentialebene, so setzt Poisson:

$$K = 2\pi\,\omega\,\varrho^2 \iiint f(r)\,\frac{\zeta'-\zeta}{r}\,u\,du\,d\zeta\,d\zeta',$$

wo $r^2 = u^2 + (\zeta' - \zeta)^2$ ist.

Die Grenzen von u sind 0 und ∞, die von ζ ebenfalls 0 und ∞, die von ζ' hätte Poisson nach seiner Wortdefinition ebenfalls 0 und ∞ nehmen müssen, statt dessen setzt er sie gleich 2ζ und ∞, denn von der Flüssigkeit, für die ζ' kleiner ist als ζ, wird das Element $d\zeta$ ebenso stark nach oben gezogen, wie von der, für die ζ' zwischen ζ und 2ζ liegt, nach unten. So bekommt er:

$$K = 2\pi\,\varrho^2\,\omega \int_0^\infty d\zeta \int_0^\infty u\,du \int_{2\zeta}^\infty f(r)\,\frac{\zeta'-\zeta}{r}\,d\zeta',$$

oder indem er $\zeta' = 2\zeta + x$ setzt:

$$K = 2\pi\,\varrho^2\,\omega \int_0^\infty d\zeta \int_0^\infty u\,du \int_0^\infty f(r)\,\frac{\zeta + x}{r}\,dx.$$

und diese Grösse ist allerdings dem Sinne nach mit der Laplace'schen Constante K identisch.

Zur weiteren Reduction setzt Poisson:

$$\zeta = uz, \quad x = uy; \quad d\zeta = u\,dz, \quad dx = u\,dy;$$
$$r^2 = u^2\left(1 + (y + z)^2\right),$$

dann ersetzt er aber auch noch die Variabeln u durch r, indem er:

$$du = \frac{dr}{\sqrt{1 + (y + z)^2}}$$

macht, und nimmt als die den Grenzen $u = 0$, $u = \infty$ entsprechenden Grenzen von r ebenfalls 0 und ∞, und hieraus erhellt schon das Unberechtigte des Verfahrens, denn für $u = 0$ ist $r = \sqrt{u^2 + (\zeta + x)^2} = \zeta + x$ und braucht nicht 0 zu sein, da ζ und x selbst variabel sind. Auch aus dem Poisson'schen Schlussausdruck für K ist zu ersehen, dass er nicht richtig sein kann. Nach den obigen Substitutionen erhält er:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty \frac{y + z}{\left\{1 + (y+z)^2\right\}^{5/2}}\, r^3 f(r)\, dr\, dy\, dz.$$

Hier bedeutet r wie früher die Entfernung zweier Flüssigkeitselemente, die beide in ihrer Lage variiren können, und wenn man wie Poisson die Integration nach y und z ausführt, und danach:

$$K = \tfrac{2}{3}\pi\varrho^2\omega\int\limits_0^\infty r^3 f(r)\, dr$$

setzt, wird an jener Bedeutung von r nichts geändert, und man hat ein einfaches Integral bezogen auf eine doppelt veränderliche Grösse.

Man muss von dem ursprünglichen Poisson'schen dreifachen Integral zu demselben Ausdruck für K gelangen, wie Laplace, denn der Umstand, dass Poisson die Flüssigkeit in Fäden, Laplace sie in Schichten zerlegt denkt, kann das Schlussresultat nicht beeinflussen. Gehen wir also auf die Gleichung:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty\int\limits_0^\infty f(r)\,\frac{\zeta + x}{r}\, u\,du\, d\zeta\, dx$$

zurück und integriren erst nach u, so ist wegen $r^2 = u^2 + (\zeta + x)^2$ zu setzen $udu = rdr$, also:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty d\zeta\int_0^\infty dx(\zeta + x)\int_{\zeta+x}^\infty f(r)\,dr,$$

oder indem man bei der Integration nach x statt x als Variabele $\zeta + x$ ansieht:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty d\zeta\int_\zeta^\infty x\,dx\int_x^\infty f(r)\,dr = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty \chi(\zeta)\,d\zeta,$$

und das ist schon der Laplace'sche Ausdruck, man kann eben die dreifache Integration ohne Kenntniss der Function $f(r)$ bezüglich ohne Einführung neuer sie nur verdeckender Functionen nicht in eine einfache verwandeln.

Wäre der Poisson'sche Ausdruck für K mit dem von Laplace identisch, so müsste sich dieser in ihn überführen lassen. Poisson glaubt nun in der That, dass das der Fall ist. Er integrirt den Laplace'schen Ausdruck partiell und bekommt:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega\Big(\chi(\zeta)\,\zeta\Big)_0^\infty - 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty \zeta\frac{\partial\chi(\zeta)}{\partial\zeta}\,d\zeta.$$

Hier ist im zweiten Gliede:

$$\frac{\partial\chi(\zeta)}{\partial\zeta} = -\,\zeta\varphi(\zeta).$$

also: $$K_L = 2\pi\varrho^2\omega\Big(\chi(\zeta)\,\zeta\Big)_0^\infty + 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\infty \zeta^2\varphi(\zeta)\,d\zeta.$$

Integrirt man wieder partiell, so resultirt:

$$K_L = 2\pi\varrho^2\omega\Big(\chi(\zeta)\zeta\Big)_0^\infty + 2\pi\varrho^2\omega\left(\frac{\zeta^3\varphi(\zeta)}{3}\right)_0^\infty + \frac{2\pi\varrho^2\omega}{3}\int_0^\infty \zeta^3 f(\zeta)\,d\zeta.$$

Das letzte Glied ist genau der Poisson'sche Ausdruck für K. Poisson meint, die beiden ersten Glieder müssen fortfallen, dazu gehören aber die besonderen in Poisson's Rechnungen für K nirgend benutzten Hypothesen, dass sowohl $\zeta\chi(\zeta)$ als $\zeta^3\varphi(\zeta)$ für $\zeta = \infty$ und $\zeta = 0$ verschwinden. Bisher hat man solche Hypothesen nur da eingeführt, wo man sie durchaus nicht entbehren konnte, und im allgemeinen

auch nur für die oberen Grenzen der Argumente. Es ist nicht abzusehen, welchen Nutzen so prekäre Hypothesen hier haben sollen, macht man sie aber, so fallen sie nicht dem Laplace'schen Ausdruck für K, wie Poisson zu glauben scheint, sondern seinem eigenen zur Last. Der Laplace'sche Ausdruck für K ist ganz exact und gilt ganz allgemein für irgend welche Kraftwirkungen, und es ist nicht zu billigen, wenn man ihn, wie dies neuerdings mehrfach geschehen, zu Gunsten des Poisson'schen zurücksetzt.

Es wäre jetzt noch der Poisson'sche Ausdruck für H mit dem Laplace'schen zu vergleichen, aber da Poisson bei der Reduction von H genau so integrirt wie bei der von K, so ist auch seine Gleichung für H nicht stichhaltig; in der That ist es nicht schwer zu zeigen, dass auch seine Methode zu dem Laplace'schen H führt.

Zunächst wird in der Laplace'schen Theorie und in allen ihr ähnlichen nicht H selbst, sondern $H(1/\alpha)$ die Kraftwirkung des Meniscus auf den Faden berechnet.

5. Sei wieder M der Punkt, in welchem der Faden die Oberfläche des Meniscus trifft, CD die Tangentialebene in M, ω der Querschnitt, l die Länge des vom Meniscus angezogenen Flüssigkeitsfadens. Poisson zerlegt die Masse des Meniscus in einzelne, auf CD senkrecht stehende und in der Oberfläche endigende Elementarfäden. Bezeichnen wir mit ω' den Querschnitt, mit u den Abstand eines solchen Fadens NP von dem Faden ML, mit $PB = s'$ die Höhe eines Elementes dieses Fadens über der Ebene CD, mit $BA = r$ den Abstand dieses Elementes von einem um $MA = s$

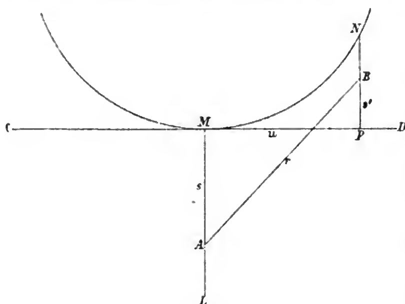


Fig. 3.

unterhalb *CD* gelegenen Elemente des Fadens *ML*, so ist ist die in Richtung von *ML* fallende Componente der Attraction von *B* auf *A*:

$$\chi''' = \varrho^2 \omega\, ds\, \omega'\, ds' f(r) \frac{s+s'}{r}.$$

Poisson ersetzt hier $s' = PB$ durch *PN*, er nimmt also den ganzen Faden *PN* in *N* concentrirt an, wie wenn die ganze Masse des Meniscus auf Wegen senkrecht zu *CD* auf die Oberfläche übertragen wäre. Er stützt sich dabei auf die Hypothese, dass für Molecularkräfte der grösste Betrag von *NP* selbst gegen die Wirkungsweite noch als sehr klein wird angesehen werden müssen. Da aber diese Hypothese vorläufig noch nicht nöthig ist, sehen wir von derselben ab. Bezeichnen wir jetzt die ganze Länge des anziehenden Fadens *NP* mit ζ, so ist die Gesammtwirkung von *NP* auf *A*:

$$\chi'' = \varrho^2 \omega\, \omega'\, ds \int_0^{\zeta} f(r) \frac{s+s'}{r}\, ds'.$$

Hierin ist $r^2 = u^2 + (s+s')^2$, also $r\,dr = (s+s')\,ds'$ und demnach:

$$\chi'' = \varrho^2 \omega\, \omega'\, ds \int_{r_1}^{r_2} f(r)\, dr = \varrho^2 \omega\, \omega'\, ds \big(\varphi(r_2) - \varphi(r_1)\big),$$

wobei $r_1{}^2 = u^2 + s^2$, $r_2{}^2 = u^2 + (s+\zeta)^2$ zu setzen.

Der Winkel, den die Richtung $MP = u$ mit einer von *M* ausgehenden, in der Ebene *CD* gezogenen festen Geraden einschliesst, sei v, so können wir $\omega' = u\,du\,dv$ setzen und bekommen für die Attraction des ganzen Meniscus auf *A*:

$$\chi' = \varrho^2 \omega\, ds \int_0^{2\pi} dv \int_0^{u_1} u\,du \big(\varphi(r_2) - \varphi(r_1)\big).$$

Die Grenze u_1 ist dabei so zu wählen, dass alle Fäden, die von *M* weiter als u_1 abstehen, auf *M* keine Wirkung mehr ausüben, es ist also u_1 mindestens so gross, wie der Wirkungsradius von *M*, anzusetzen, aber es braucht nicht grösser als dieser genommen zu werden.

Die Grösse r_1 hängt nur von u und s, die r_2 aber auch von ζ ab, und ζ, der Abstand eines Oberflächenpunktes von *CD*, muss durch die Gleichung der Oberfläche bestimmt sein.

Wir legen das Coordinatensystem so, dass die $\xi\eta$-Ebene in die Tangentialebene *CD* fällt, und die ζ-Axe in der Richtung der Axe *LM* des Fadens nach oben verläuft. Ist dann $\zeta = F(\xi, \eta)$ die Gleichung der Oberfläche, so ersetzen wir in derselben ξ durch $u \cos v$, η durch $u \sin v$, dann wird:

$$r_2^2 = u^2 + \big(s + F(u \cos v, u \sin v)\big)^2.$$

So ist man im Stande r_2 durch u und v auszudrücken und χ' in jedem besonderen Falle zu berechnen. Zu allgemeinen Resultaten gelangt man aber so nicht, und hier liegt der fundamentale Unterschied der beiden Constanten *K* und *H*, für jene lassen sich allgemeingültige Ausdrücke ableiten, ohne dass man zu besonderen Annahmen über die Molecularkräfte Zuflucht zu nehmen hat, für diese nicht. Führen wir jetzt die bekannten Hypothesen ein, so wird u_1 also auch der grösste Betrag, den man ζ zu verleihen hat, immer noch unmessbar klein sein, und man darf setzen:

$$\zeta = F_0 + \xi\left(\frac{\partial F}{\partial \xi}\right)_0 + \eta\left(\frac{\partial F}{\partial \eta}\right)_0 + \tfrac{1}{2}\xi^2\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi^2}\right)_0$$
$$+ \xi\eta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \xi\, \partial \eta}\right)_0 + \tfrac{1}{2}\eta^2\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \eta^2}\right)_0 + \cdots$$

Die Indices 0 geben an, dass die betreffenden Grössen auf *M* zu beziehen sind, in *M* ist aber $\xi = \eta = \zeta = 0$, also auch $F_0 = 0$, ferner verschwinden daselbst auch, weil *CD* Tangentialebene ist, die mit ξ und η multiplicirten Glieder, und es bleibt der von Poisson angegebene Ausdruck:

$$2\zeta = r_0 \xi^2 + 2 s_0 \xi\eta + t_0 \eta^2 + \ldots,$$

oder wenn man:

$$V_1 = \tfrac{1}{2}(r_0 \cos^2 v + 2 s_0 \cos v \sin v + t_0 \sin^2 v),$$
$$V_2 = \tfrac{1}{6}(a_1 \cos^3 v + 3 a_2 \cos^2 v \sin v + 3 a_3 \cos v \sin^2 v + a_4 \sin^3 v),$$
$$V_3 = \tfrac{1}{24}(b_1 \cos^4 v + 4 b_2 \cos^3 v \sin v + 6 b_3 \cos^2 v \sin^2 v$$
$$+ 4 b_1 \cos v \sin^3 v + b_5 \sin^4 v) \quad \text{setzt:}$$

$$\zeta = u^2 V_1 + u^3 V_2 + u^4 V_3 + \ldots.$$

Hieraus folgt:

$$r_2^2 = u^2 + (s + \zeta)^2 = u^2 + s^2 + 2 s u^2 V_1 + 2 s u^3 V_2 + 2 s u^4 V_3$$
$$+ u^4 V_1^2 + 2 V_1 V_2 u^5 + \ldots$$

also unter Vernachlässigung der nicht hingeschriebenen Glieder:

$$r_2 = \sqrt{u^2 + s^2} + \tfrac{1}{2}\frac{2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3}{\sqrt{u^2+s^2}},$$

$\sqrt{u^2 + s^2}$ ist aber r_1, somit wird:

$$\varphi(r_2) = \varphi(r_1) + \tfrac{1}{2}\frac{2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3}{r}\frac{\partial\varphi(r_1)}{\partial r_1}$$

und:

$$\chi' = -\tfrac{1}{2}\varrho^2\omega ds\int_0^{2\pi} dv\int_0^{u_1}\frac{\partial\varphi(r_1)}{\partial r_1}\frac{u}{r_1}(2su^2V_1 + 2su^3V_2 + u^4V_1^2 + 2V_1V_2u^5 + 2su^4V_3)\,du.$$

Weder r_1 noch u_1 und s hängen von v ab, es ist aber nach den oben hingeschriebenen Beträgen der V:

$$\int_0^{2\pi} V_1\,dv = \frac{\pi}{2}(r_0 + t_0),\quad \int_0^{2\pi} V_2\,dv = 0,\quad \int_0^{2\pi} V_1V_2\,dv = 0,$$

$$\frac{1}{\pi}\int_0^{2\pi} V_1^2\,dv = \tfrac{3}{4}(r_0^2 + t_0^2) + s_0^2 + {}_2r_0t_0.$$

Setzt man:

$$\tfrac{1}{2}(r_0 + t_0) = \frac{1}{\alpha},\qquad \tfrac{3}{4}\frac{1}{\alpha^2} + s_0^2 - r_0t_0 = \frac{1}{\beta},$$

so wird: $$\int_0^{2\pi} V_1\,dv = \frac{\pi}{\alpha},\qquad \int_0^{2\pi} V_1^2\,dv = \frac{\pi}{\beta},$$

und: $$-\chi' = \frac{\pi}{2}\varrho^2\omega\,ds\left\{\frac{1}{\alpha}\int_0^{u_1}\frac{2su^3du}{r_1}\frac{\partial\varphi(r_1)}{\partial r_1} + \frac{1}{\beta}\int_0^{u_1}\frac{u^5du}{r_1}\frac{\partial\varphi(r_1)}{\partial r_1}\right\},$$

denn da der Meniscus nur auf den Theil des Fadens noch wirkt, der sich in seiner Wirkungsweite befindet, der grösste Betrag l von s, also von derselben Ordnung wie u_1 ist, so ist das nächste nach dem mit V_1 multiplicirten Gliede noch zu berücksichtigende das, welches V_1^2 zum Factor hat. Schreibt man statt r_1 bequemer r und führt statt u als Variabele r ein, so wird:

$$-\chi' = \frac{\pi}{2}\varrho^2\omega\,ds\left\{\frac{2}{\alpha}\int_s^{\sqrt{u_1^2+s^2}} s(r^2 - s^2)\frac{\partial\varphi}{\partial r}dr + \frac{1}{\beta}\int_s^{\sqrt{u_1^2+s^2}}(r^2 - s^2)^2\frac{\partial\varphi}{\partial r}dr\right\},$$

Die obere Grenze $\sqrt{u_1^2 + s^2}$ hängt nur scheinbar von s ab, sie gibt nämlich den Abstand des am weitesten von ds entfernten Moleculs der Oberfläche, welches auf ds noch eben merkbar einwirkt, wandert nun ds längs des Fadens LM, so ändert sich zwar s, zugleich aber auch u_1, und zwar so, dass $\sqrt{u_1^2 + s^2}$ seinen Werth beibehält, es ist immer so gross, wie der Wirkungsradius; man kann diese obere Grenze von r noch grösser nehmen, sie geradezu gleich ∞ setzen, aber jedenfalls hängt sie von s nicht ab. Ich bezeichne die Wirkungsweite mit δ und berücksichtige vom Flüssigkeitsfaden nur das Stück, welches sich noch innerhalb dieser Wirkungsweite befindet, dann ist die Kraft, mit welcher der Meniscus den Faden nach oben zieht:

$$-\mu = \left\{\pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta s\,(r^2 - s^2) \frac{\partial \varphi}{\partial r}\, dr\right\} \frac{1}{\alpha}$$

$$+ \left\{\frac{\pi \varrho^2 \varphi}{2} \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r}\, dr\right\} \frac{1}{\beta}.$$

$1/\alpha$ bedeutet aber die mittlere Krümmung der Oberfläche des Meniscus an der Stelle, wo sie von dem Faden getroffen wird. Ist diese mittlere Krümmung von 0 verschieden, so fällt das zweite Glied in μ als klein gegen das erste ausser Betracht, wenn aber $1/\alpha = 0$ ist, kann es wohl sein, dass das zweite Glied berücksichtigt werden muss. Es ist nun $1/\alpha = 0$ einmal, wenn r_0 und t_0 beide unendlich gross sind, dann ist die Oberfläche des Meniscus eben und fällt mit der Tangentialebene CMD zusammen, sodass der ganze Meniscus verschwindet, es wird dann auch $1/\beta = 0$ und überhaupt $\mu = 0$, dieser Fall hat kein Interesse. Zweitens ist $1/\alpha = 0$, wenn $r_0 = -t_0$ wird, und hierbei kann $1/\beta$, weil es in $r_0^2 + s_0^2$ übergeht, wenn nicht der Meniscus ganz verschwinden soll, nicht Null werden.

Hiernach haben wir für Menisken, deren Oberflächen nicht Minimalflächen sind:

$$\mu = -\pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta s\,(r^2 - s^2) \frac{\partial \varphi}{\partial r}\, dr \frac{1}{\alpha},$$

für Menisken, deren Oberflächen Minimalflächen sind:

$$\mu = -\frac{\pi \varrho^2 \omega}{2} \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2)^2 \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr \frac{1}{\beta}.$$

Die Laplace'sche Theorie berücksichtigt wie alle anderen nur den ersten Fall, Menisken, die von Sattelflächen begrenzt sind, würden danach zu keinen capillaren Erhebungen oder Depressionen Veranlassung geben, und Poisson setzt für diesen Fall μ geradezu gleich Null; aber man sieht, es ist das keine Folgerung aus der Theorie, diese zeigt vielmehr, dass auch in dem Falle, wo die Flüssigkeit von einer Sattelfläche begrenzt ist, μ noch einen bestimmten Werth haben kann, und es ist gut, darauf hinzuweisen, dass die Theorie in dieser Hinsicht nichts voraussagt, was unter besonderen Umständen (wenn nämlich zufällig $1/\beta$ besonders gross ist) von der Erfahrung vielleicht widerlegt werden könnte.

Bleiben wir aber bei dem Falle, wo $1/\alpha$ von Null verschieden ist, stehen, so haben wir als Ausdruck für H gewonnen:

$$H = \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta ds \int_s^\delta (r^2 - s^2) s \frac{\partial \varphi}{\partial r} dr,$$

und wenn man H als den Factor des ersten Gliedes in der Entwickelung von μ bezeichnet, gilt jener Ausdruck ohne Vernachlässigungen, zumal wenn in dem Integral nach r die obere Grenze δ wieder durch $\sqrt{u_1^2 + s^2}$ ersetzt wird, wo dann u_1 durch die Ausdehnung des Meniscus bestimmt ist. Zu dem Laplace'schen Ausdruck für H kommen wir durch eine partielle Integration. Es ist dann zunächst:

$$H = -\pi \varrho^2 \omega \left\{ \int_0^\delta ds \Big[s(r^2 - s^2) \varphi \Big]_{r=s}^{r=\delta} - 2 \int_0^\delta s ds \int_s^\delta r \varphi(r) dr \right\}$$

und, wenn man die Hypothese macht, dass $0\varphi(0)$ und $\varphi(\delta)$ beide verschwindend klein sind:

$$H = \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta s ds \int_0^\delta r \varphi(r) dr = 2\pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta s \chi(s) ds,$$

was eben der Laplace'sche Ausdruck für H ist.

6. Es ist nicht zu leugnen, dass die Bedeutung von H, wie sie aus der Gleichung $\mu = H(1/\alpha)$ zu entnehmen ist, für eine physikalische Constante wenig durchsichtig ist, eine einfache Transformation der obigen Gleichung schafft ein wenig Abhülfe.

Als wirksam von dem Meniscus ist der Theil zu denken, der von der Tangentialebene CD, der Oberfläche und einer mit dem Faden coaxialen Cylinderfläche vom Radius δ begrenzt wird. Das Volumen dieses Theiles ist aber:

$$V = \int_0^{2\pi} dv \int_0^{\delta} \xi\, u\, du\,,$$

also weil: $\zeta = \frac{u^2}{2}(r_0 \cos^2 v + 2 s_0 \cos v \sin v + t_0 \sin^2 v)$ ist,

$$V = \frac{\pi\delta^4}{4}\left(\frac{r_0 + t_0}{2}\right) = \frac{\pi\delta^4}{4}\frac{1}{\alpha}\,,$$

damit wird:

$$\mu = \frac{4V}{\pi\delta^4} H,$$

oder indem man die Masse des wirksamen Theiles des Meniscus mit m die einer Wirkungskugel mit M bezeichnet:

$$\mu = \tfrac{16}{3}\frac{m}{M}\frac{H}{\delta}\,.$$

Aendert sich die Oberfläche des Meniscus, so ändert sich dadurch weder δ noch M, wohl aber das Verhältniss m/M. Danach wäre es besser, nicht H, sondern $\frac{16}{3}H/\delta$ als Constante einzuführen, und diese neue Constante gäbe die Attraction eines Meniscus, dessen wirksame Masse gerade eine Wirkungskugel ausfüllen könnte. In der Wirklichkeit kann das nicht vorkommen. Ausserdem zeigt die zweite Gleichung für μ, dass die Laplace'schen Deductionen in Bezug auf die Kraftwirkung eines Meniscus auf einen Flüssigkeitsfaden einfach dahin führen, dass diese Kraftwirkung der Masse des jeweilig wirksamen Theils des Meniscus proportional gesetzt wird, doch gilt das nur, wenn man, wie hier geschehen, die Grenzen der Integrale so wählt, wie die über die Molecularkräfte gemachten Hypothesen es vorschreiben.

Wir kommen jetzt zur Vergleichung der Laplace'schen Rechnungen mit denen von Gauss.

7. Gauss hat seine Theorie auf ganz allgemeinen Grundlagen aufgebaut; er berechnet die potentielle Energie eines beliebig gestalteten Systems von einer Flüssigkeit und einem festen Körper unter der Annahme, dass ausser der Schwerkraft auf die einzelnen Theilchen des Systems nur noch die von deren gegenseitigen Attractionen herrührenden Kräfte wirken. Es ist leicht, seine Theorie auf eine beliebige Anzahl von Flüssigkeiten und festen Körpern auszudehnen, aber das hat für den vorliegenden Zweck keinen Werth, nur die geringe Verallgemeinerung mag zunächst Platz greifen, dass wir die Dichtigkeit in den einzelnen Körpern nicht als überall gleich ansehen.

Sei W die potentielle Energie einer Flüssigkeit, herrührend von der Wirkung der Schwerkraft auf ihre einzelnen Theile, der Attraction ihrer einzelnen Theilchen auf einander, der Attraction der Theilchen eines festen Körpers auf ihre Theilchen, dann ist die erste fundamentale Formel von Gauss:

$$W = g\int z\,d\tau + \tfrac{1}{2}\int \varrho\,d\tau \int \varrho'\,d\tau'\,\varphi(d\tau, d\tau') + \int \varrho\,d\tau \int \mathrm{P}\,d\mathrm{T}\,\Phi(d\tau, d\mathrm{T}).$$

Hierin ist $d\tau$ oder $d\tau'$ ein Element der Flüssigkeit, $\delta\mathrm{T}$ ein solches des festen Körpers, z bedeutet die Höhe des Elementes $d\tau$ über einer festen Horizontalebene, ϱ die Dichte der Flüssigkeit in dem Element $d\tau$, ϱ' die in dem Element $d\tau'$, P die Dichte des festen Körpers in dem Element $d\mathrm{T}$. Setzt man noch die Entfernungen $d\tau$, $d\tau'$ und $d\tau$, $d\mathrm{T}$ bezüglich gleich r und R, so sind:

$$\varphi(d\tau, d\tau') = \int_r^{\delta_1} f(r)\,dr, \qquad \Phi(d\tau, dT) = \int_R^{\Delta_1} F(r)\,dr$$

die Potentialfunctionen der Kraftwirkungen zweier Flüssigkeitselemente auf einander, bezüglich die der eines Elementes des festen Körpers auf ein solches der Flüssigkeit.[1])

Das erste Glied ist die potentielle Energie der Schwere auf die Flüssigkeit, das zweite die der Flüssigkeit auf sich

1) Die Zeichen von φ und Φ sind entsprechend den jetzt üblichen Festsetzungen entgegengesetzt wie bei Gauss genommen. Die Grenzen δ_1 und Δ_1 sind so gewählt, dass für sie die Potentiale verschwinden.

selbst, das dritte die des festen Körpers auf die Flüsssigkeit, und so ist der Ausdruck für W durch seinen klaren Bau evident.

Gauss transformirt nun, ausgehend von seiner für die Physik so fundamentalen Zerlegung der Räume, über welche integrirt werden soll, in von einem Punkte ausstrahlende Kegel, jene sechsfachen Integrale in vierfache und gewinnt dadurch seinen bekannten Ausdruck Ω für die potentielle Energie, dessen Variationen unter besonderen Annahmen gleich Null gesetzt zu einer vollständigen Entwickelung der betreffenden Capillaritätsgesetze führen. Soviel ich weiss, besitzt man noch keine andere Ableitung von Ω aus W als die von Gauss gegebene, es ist auch schwerlich eine naturgemässere denkbar. Nachdem aber eine Theorie durchgeführt ist, ist es vielleicht von Vortheil, ihre Hauptresultate in anderer, wenn auch mehr formaler Weise zu begründen, und ich gehe umsomehr darauf ein, als eine Vergleichung zweier Theorien sich nur schwer anstellen lässt, wenn man nicht zugleich die Hauptmomente derselben entwickelt.

8. Es handelt sich also, mathematisch gesprochen, um die Reduction von Raumintegralen auf Flächenintegrale, für solche Reductionen besitzt aber die neuere Analyse ein mächtiges Mittel in dem Green'schen Satz, der seinerseits auf der Gauss'schen Zerlegung von Raumintegralen basirt ist.

Es seien U, V zwei Functionen der Lage eines Elementes $d\tau$ eines Raumes τ, der von einer Fläche s begrenzt wird, dann ist, wenn die Operation:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

mit $-\varDelta$ bezeichnet wird:

$$\iiint\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial V}{\partial x}+\frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial V}{\partial y}+\frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial V}{\partial z}\right)d\tau$$
$$=\iiint(U\varDelta V)\,d\tau+\iint U\frac{\partial V}{\partial n}\,ds.$$

ds ist ein Element der Oberfläche s, n die von diesem Element nach aussen gezogene Normale. Die Gleichung gilt, so oft die Integrale überhaupt einen Sinn haben. Wir

wollen noch als für unseren Zweck ausreichend annehmen, dass der Raum τ einfach zusammenhängt.

Nun denken wir uns innerhalb dieses Raumes an der Stelle x', y', z' ein Element $d\tau'$, bezeichnen die Entfernung dieses festen Elementes $d\tau'$ von dem durch den Raum τ wandernden $d\tau$ mit r und setzen $V = \varrho/r$, dann ist ΔV überall im Raume τ gleich Null, nur nicht an der Stelle, wo das Element $d\tau'$ liegt, dort hat diese Grösse den Werth $-4\pi\varrho'$, und wenn U' den Werth von U an derselben Stelle angibt, bekommt man:

$$\iiint d\tau \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right)\varrho = 4\pi\varrho' U'$$

$$-\iiint ds\, U \frac{\partial \frac{r}{\varrho}}{\partial n} + \iiint \frac{d\tau}{r}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial \varrho}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial \varrho}{\partial z}\right).$$

Die Function U wähle ich so, dass das Glied zur linken Hand in $\iiint \varphi(r)\varrho\, d\tau$ übergeht, dazu muss sein:

$$\varphi(r) = \frac{1}{r^2}\left(\frac{\partial U}{\partial x}\frac{\partial r}{\partial x} + \frac{\partial U}{\partial y}\frac{\partial r}{\partial y} + \frac{\partial U}{\partial z}\frac{\partial r}{\partial z}\right),$$

somit:

$$U = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 \varphi(\xi)\, d\xi.$$

Die obere Grenze δ_2 ist von r unabhängig und so beschaffen, dass für sie das Integral verschwindet. Ersetzen wir das Symbol U durch ψ, bezeichnen also mit $\psi(r)$ eine Function von r, die mit der Potentialfunction durch die Gleichung:

$$\psi(r) = -\int_r^{\delta_2} \xi^2 \varphi(\xi)\, d\xi$$

verbunden ist, so resultirt:

$$\iiint \varrho\varphi(r)\, d\tau = 4\pi\varrho'\psi' + \iint \frac{ds}{r^2}\psi\varrho\frac{\partial r}{\partial n} - \iint \frac{ds}{r}\psi\frac{\partial \varrho}{\partial n}$$

$$+\iiint\left(\overline{x-x'}\frac{\partial \varrho}{\partial x} + \overline{y-y'}\frac{\partial \varrho}{\partial y} + \overline{z-z'}\frac{\partial \varrho}{\partial z}\right)\varphi(r)\, d\tau,$$

und diese Grösse multiplicirt mit $\varrho' d\tau'$ gibt das Potential der Flüssigkeit auf ein Element $d\tau'$ ihrer Masse. Insofern nun auf der rechten Seite immer noch ein Raumintegral steht, scheint durch diese Reduction nicht viel gewonnen,

aber der Umstand, dass die Annahme, dass ϱ eine Variable sein kann, in diesem Integral zum Ausdruck kommt, macht jene Reduction zu speciellen Anwendungen sehr geschickt. Drei Fälle sind besonders hervorzuheben.

1) Die Dichte ist überall in der Flüssigkeit dieselbe; das ist die Annahme von Laplace und Gauss,

2) die Dichte variirt zwar innerhalb der Flüssigkeit nicht, so lange man sich von den Begrenzungen derselben genügend fern hält, in der Nähe dieser Begrenzungen ändert sie sich sehr rasch, so jedoch, dass sie nur normal zur jedesmaligen Begrenzung variirt; das ist die Annahme von Poisson,

3) die Flüssigkeit zerfällt in einzelne Theile, die voneinander verschiedene Dichtigkeiten haben, in deren jedem aber die Dichtigkeit überall denselben Betrag besitzt. Dieser Fall ist sehr wichtig, weil er auf bestimmte Erfahrungen angewendet werden kann, die nicht gerade zu Gunsten der Capillaritätstheorie sprechen, und in einer späteren Arbeit discutirt werden sollen.

9. Bleiben wir aber bei der Annahme von Laplace und Gauss stehen, so ist:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = \frac{\partial \varrho}{\partial y} = \frac{\partial \varrho}{\partial z} = \frac{\partial \varrho}{\partial n} = 0,$$

somit: $$\iiint \varrho\, \varphi(r)\, d\tau = 4\pi \varrho\, \psi' + \varrho \iint \psi(r) \frac{ds}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n}.$$

In ganz derselben Weise würden wir erhalten:

$$\iiint \mathrm{P}\, d\mathrm{T}\, \Phi(R) = \mathrm{P} \iint \Psi(R) \frac{dS}{R^2} \frac{\partial R}{\partial N},$$

wo S die Fläche des festen Körpers, N die von der äusseren Seite dieser Fläche aus in dS gezogene Normale angibt und:

$$\Psi(R) = -\int_R^{\Delta_2} \xi^2\, \Phi(\xi)\, d\xi$$

gesetzt ist; ein Glied $4\pi \mathrm{P}' \Psi'$ kommt nicht vor, weil $d\tau'$ ausserhalb des Raumes T liegt.

Das Potential einer nicht zusammendrückbaren Flüssigkeit und eines isotropen Körpers auf ein Element $d\tau'$ der Flüssigkeit ist:

$$\varrho\, d\tau'\, P = 4\pi\, \varrho^2\, d\tau'\, \psi' + \varrho^2\, d\tau' \iint \frac{ds}{r^2}\, \psi(r)\, \frac{\partial r}{\partial n}$$

$$+ \varrho\, \mathrm{P}\, d\tau' \iint \frac{dS}{R^2}\, \Psi(R)\, \frac{\partial R}{\partial N}.$$

Diese bei Gauss nicht besonders hervorgehobene Formel ist darum wichtig, weil sie die Brücke zwischen der Gauss'schen und Laplace'schen Theorie bildet. Von ihr geht man aus, wenn man mit Laplace Kräfte, die von dem System auf einzelne Stellen der Flüssigkeit ausgeübt werden, berechnen will.

Führen wir aber erst die Transformation weiter und bezeichnen das Selbstpotential der Flüssigkeit mit W_1, so ist also:

$$2\, W_1 = \iiint \varrho^2\, d\tau'\, 4\pi\, \psi' + \iiint \varrho^2\, d\tau' \left(\iint \frac{ds}{r^2}\, \psi(r)\, \frac{\partial r}{\partial n} \right),$$

ψ' ist eine Constante, und um das besonders hervorzuheben, ersetzen wir es, wie es sein muss, durch $\psi(0)$, wo also:

$$\psi(0) = -\int_0^{\delta_2} \xi^2\, \varphi(\xi)\, d\xi$$

ist. Also geht das erste Glied über in $4\pi\, \psi(0)\, \tau$, wo τ den ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raum bedeutet. Im zweiten Glied dürfen wir die Integrationenfolge umkehren, bezeichnen wir dieses zweite Glied mit F, so ist also auch:

$$F = \varrho^2 \iint ds \left(\iiint \frac{d\tau'}{r^2}\, \psi(r)\, \frac{\partial r}{\partial n} \right),$$

und wir haben das Integral:

$$J = \iiint \frac{d\tau'}{r^2}\, \psi(r)\, \frac{\partial r}{\partial n}$$

zu reduciren.

r bedeutet hier die Entfernung eines im Raume τ herumwandernden Elements $d\tau'$ von einem ganz festen Punkt P der Oberfläche s dieses Raumes, n ist eine feste Richtung. Solange nun das Element $d\tau'$ dem Element ds bei P nicht zu nahe kommt, ist $1/r^2$ endlich, wenn es aber in die Nachbarschaft von P tritt, wächst $1/r^2$ über alle Grenzen. Wir scheiden nun die Nachbarschaft von P dadurch von dem Raume τ aus, dass wir um P mit einem sehr kleinen Radius

δ eine Kugelfläche legen; die Oberfläche zerschneidet dann diese Kugel in zwei Theile, von denen der eine ausserhalb, der andere innerhalb der Flüssigkeit liegt, nur dieser letztere gehört unserer Betrachtung an. Wenn die Oberfläche s bei P keine Unstetigkeiten aufweist, wird dieser Theil als Halbkugel anzusehen sein, und unser Integral J zerfällt in zwei Glieder J_1 und J_2, deren erstes sich auf den ganzen Raum τ ausschliesslich der an P gelegten Halbkugel, deren zweites sich lediglich auf diese Halbkugel bezieht. Indem wir in diesem zweiten Glied Kugelcoordinaten einführen, sodass $d\tau' = 2\pi r^2 dr \sin\vartheta\, d\vartheta$ wird, und beachten, dass n in der Verlängerung der Axe der Halbkugel liegt, wird $\cos(r, n) = +\cos\vartheta$, somit:

$$J_2 = 2\pi \int_0^{\frac{\pi}{2}} d\vartheta \int_0^{\delta} \sin\vartheta \cos\vartheta\, \psi(r)\, dr.$$

Setzen wir:

$$-\int_r^{\delta} \psi(\eta)\, d\eta = \vartheta(r, \delta),$$

so geht J_2 über in:

$$J_2 = -\pi\vartheta(o, \delta).$$

Im Integral J_1 sind alle Grössen stets endlich, wenden wir wieder den Green'schen Satz an und machen $V = 1/r$, so ist ΔV überall 0, und es bleibt:

$$\iiint \frac{\partial \bar{\tau}'}{r^2} \left(\frac{\partial U}{\partial x'} \frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'} \frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'} \frac{\partial r}{\partial z'} \right) = \iint \frac{d\bar{s}'}{r^2} \frac{\partial r}{\partial n'} U,$$

mit $\bar{\tau}'$ ist hier der Raum τ' abzüglich der Halbkugel an P, mit $\bar{s}'$ die Oberfläche dieses Raumes bezeichnet, also eine Fläche, die überall mit s' zusammenfällt und nur bei P statt des P umgebenden Elements von s' eine Halbkugelfläche zur Ergänzung hat. Um zu J_1 zu gelangen, haben wir U so zu wählen, dass:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} \frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'} \frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'} \frac{\partial r}{\partial z'} = \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}$$

wird. Nach einer leichten Ueberlegung findet man:

$$U = -\frac{\partial r}{\partial n} \int_r^{\delta_1} \psi(r)\, dr,$$

wo die obere Grenze des Integrals so gross ist, dass für sie das Integral verschwindet.

Setzen wir, ähnlich wie bei der Reduction von J_2:

$$-\int_r^{\delta_3} \psi(r)\,dr = \vartheta(r),$$

so wird:

$$U = \frac{\partial r}{\partial n}\vartheta(r),$$

also:

$$\frac{\partial U}{\partial x'} = \frac{\partial^2 r}{\partial x . \partial n}\vartheta(r) + \frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial x}\cdot\psi(r).$$

n ist eine feste Richtung und hängt in keiner Weise von x' ab, es dürfen daher die Differentiationen nach x' und n miteinander vertauscht werden, dann folgt aber:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} = \tfrac{1}{2}\vartheta(r)\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2 + \psi(r)\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial x'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} = \tfrac{1}{2}\vartheta(r)\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2 + \psi(r)\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial y'}\right)^2,$$

$$\frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = \tfrac{1}{2}\vartheta(r)\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2 + \psi(r)\frac{\partial r}{\partial n}\left(\frac{\partial r}{\partial z'}\right)^2,$$

woraus durch Addition folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial x'}\frac{\partial r}{\partial x'} + \frac{\partial U}{\partial y'}\frac{\partial r}{\partial y'} + \frac{\partial U}{\partial z'}\frac{\partial r}{\partial z'} = \psi(r)\frac{\partial r}{\partial n}.$$

Damit ergibt sich:

$$J_1 = \iiint d\overline{\tau}'\,\frac{\psi(r)}{r^2}\frac{\partial r}{\partial n} = \iint d\overline{s}'\,\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\vartheta(r)}{r^2},$$

r ist hier im Flächenintegral die Entfernung der Stelle P von irgend einem Punkte Q der Oberfläche $\overline{s}'$. Für einen Punkt Q, der der Halbkugel an P angehört, ist $\partial r/\partial n' = -1$, somit der Betrag des Flächenintegrals bezogen auf die Halbkugel, wie sich leicht ergibt, gleich $\pi\vartheta(\delta)$. Bezeichnen wir jetzt die Fläche s', abzüglich eines als eben zu betrachtenden Stückes σ um P herum, mit s_0', so wird:

$$J_1 = \iint ds_0'\,\frac{\partial r}{\partial n}\frac{\partial r}{\partial n'}\frac{\vartheta(r)}{r^2} + \pi\vartheta(\delta).$$

Aber für das ebene Stückchen σ ist sowohl $\partial r/\partial n$ als $\partial r/\partial n'$ gleich Null, und da $\iint d\sigma/r$ jedenfalls endlich ist, dürfen wir σ unbedenklich zu s_0' hinzufügen, also statt s_0' schreiben s', und damit wird:

$$J = \pi\,\vartheta(o,\delta) + \pi\,\vartheta(\delta) + \iint ds'\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\frac{\partial r}{\partial n}\,\frac{\vartheta(r)}{r^2}.$$

Hier ist endlich:

$$\vartheta(o,\delta) + \vartheta(\delta) = -\int_0^{\delta}\psi(r)\,dr - \int_{\delta}^{\delta_2}\psi(r)\,dr = -\int_0^{\delta_3}\psi(r)\,dr = \vartheta(0),$$

und wir bekommen:

$$J = \pi\,\vartheta(o) + \iint ds'\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\frac{\partial r}{\partial n}\,\frac{\vartheta(r)}{r^2},$$

wo jede Spur der analytischen Hülfsgrösse δ verschwunden ist.

Wir bekommen jetzt für das Selbstpotential der Flüssigkeit:

$$W_1 = 2\pi\varrho^2\tau\,\psi(o) + \tfrac{1}{2}\pi\varrho^2 s\,\vartheta(o) + \tfrac{1}{2}\varrho^2\iint ds\iint ds'\,\frac{\partial r}{\partial n'}\,\frac{\partial r}{\partial n}\,\frac{\vartheta(r)}{r^2}.$$

In ganz derselben Weise findet sich das Potential des festen Körpers auf die Flüssigkeit:

$$W_2 = \pi\varrho\,\mathrm{P}\,\overline{S}\,\Theta(o) + \varrho\,\mathrm{P}\iint ds\iint dS\,\frac{\partial R}{\partial n}\,\frac{\partial R}{\partial N}\,\frac{\Theta(R)}{R^2},$$

wo $\overline{S}$ die dem festen Körper mit der Flüssigkeit gemeinsame Grenzfläche angibt.

Durch eine strenge Analyse der beiden Flächenintegrale beweist nun Gauss, dass dieselben, wenn die potentielle Energie durch Molecularkräfte verursacht wird, gegen die anderen Grössen von ganz verschwindender Bedeutung sind, falls nicht etwa der Körper oder die Flüssigkeit Lamellen von allzu geringer Dicke besitzen. Es bleibt also:

$$W = +\,\varrho\int z\,dt + 2\pi\varrho^2\tau\,\psi(o) + \frac{\pi}{2}\,\varrho^2 s\,\vartheta(o) + \pi\,\overline{S}\,\varrho\,\mathrm{P}\,\Theta(o).$$

Die Grössen $\psi(o)$, $\vartheta(o)$ sind für die betreffende Flüssigkeit charakteristische Constanten, für $\psi(o)$ hat Gauss keine besondere Bezeichnung eingeführt, sie spielt bei ihm auch deshalb keine Rolle, weil er unmittelbar zur Variation des obigen Ausdrucks übergeht, und diese unter der Annahme, dass die Flüssigkeit incompressibel ist, ausführt. Wir setzen: $$2\pi\varrho^2\,\psi(o) = -K_G.$$

$(\pi/2)\,\varrho^2\,\vartheta(o)/g$ nennt Gauss α^2. Um mit den Laplace'schen Bezeichnungen in Einklang zu bleiben, machen wir:

$$\pi\varrho^2\,\vartheta(o) = H_G.$$

$\Theta(o)$ ist ebenfalls eine Constante, hängt aber ab von der Beschaffenheit der Flüssigkeit **und** des festen Körpers, Gauss setzt:

$$\frac{\pi \varrho^2}{2g}\Theta(o) = \beta^2.$$

Für eine Vergleichung mit der Laplace'schen Theorie genügt die Betrachtung des Selbstpotentials der Flüssigkeit, es handelt sich also um:

$$W_1 = -K_G \tau + \tfrac{1}{2} H_G s$$

und speciell um die entscheidenden Constanten:

$$K_G = 2\pi \varrho^2 \int_0^{\delta_2} r^2 \int_r^{\delta_1} f(\eta)\, d\eta, \qquad H_G = \pi \varrho^2 \int_0^{\delta_3} d\, r \int_r^{\delta_2} \xi^2 d\xi \int_\xi^{\delta_1} f(\eta)\, d\eta.$$

Die oberen Grenzen sind so gewählt, dass für sie die Integrale verschwinden. Man sieht nun sofort, dass diese Constanten der Form der für sie gegebenen Ausdrücke nach mit den entsprechenden Laplace'schen nicht übereinstimmen, und doch spielt die Constante H_G in der Gauss'schen Theorie der Capillaritätserscheinungen genau dieselbe Rolle, wie H_L. K_G freilich fällt ebenso wie K_L aus den zur Beschreibung der Capillaritätserscheinungen dienenden Gleichungen heraus.

10. Wir haben nun zuzusehen, zu welchen Ausdrücken manfür K_L und H_L gelangt, wenn man diese Grössen in dem Laplace'schen Sinne, aber mit Gauss' Grundgleichungen berechnet. Da es sich dabei um die Wirkung der Flüssigkeitsmasse auf einzelne Theile handelt, gehen wir von dem nach Gauss bestimmten Potential einer Flüssigkeit auf eines ihrer Elemente über, also von der Gleichung:

$$\varrho\, d\tau\, P' = 4\pi \varrho^2\, d\tau\, \psi(o) + \varrho^2\, d\tau \iint \frac{ds}{r^2}\, \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}.$$

Nach der Definition von K_L und H_L sollen die von den betreffenden Massen angegriffenen Elemente ausserhalb dieser Massen liegen, wir haben also das erste Glied fortzulassen, es bleibt dann der Potentialausdruck:

$$\varrho\, d\tau\, P' = \varrho^2\, d\tau \iint \frac{ds}{r^2}\, \psi(r) \frac{\partial r}{\partial n}.$$

Auf der rechten Seite steht ein Flächenintegral, die Rechnung nach Gauss' Gleichungen verlangt also, die betreffenden

anziehenden Massen bestimmt zu begrenzen, es werden daher im Folgenden diesen Massen, abgesehen von den Grenzflächen, die ihnen durch die Definition von K und H vorgeschrieben sind, und die, wie wir wissen, die Massen nicht vollständig bestimmen, noch andere Grenzflächen zugeschrieben werden, die der Natur der Sache nach aus Kugelflächen zu bestehen haben.

11. Zunächst die Constante K.

Oberhalb einer von einer Ebene begrenzten Flüssigkeit und senkrecht zu ihr steht ein Flüssigkeitsfaden von dem sehr geringen Querschnitt ω und der Länge l; ist dann $d\zeta$ ein von der Flüssigkeitsoberfläche um ζ abstehendes Element des Fadens, so wird dasselbe von allen den Theilchen angegriffen, die aus der Flüssigkeit durch die Oberfläche der Wirkungssphäre von $d\zeta$ ausgeschnitten werden. Es bezeichne δ den Radius dieser Wirkungssphäre, s_1 den ebenen Theil der Flüssigkeitsoberfläche, der sich innerhalb der bezeichneten Sphäre befindet, s_2 das Stück dieser Sphäre, welches innerhalb der Flüssigkeit verläuft. Das Potential der von der Wirkungssphäre herausgeschnittenen Masse auf $d\zeta$ ist dann:

$$P'\varrho\,\omega\,d\zeta = \varrho^2\omega\,d\zeta\iint ds_1\frac{\psi(r_1)}{r_1^{\,2}}\cos(r_1, n_1)$$
$$+\varrho^2\omega\,d\zeta\iint ds_2\frac{\psi(r_2)}{r_2^{\,2}}\cos(r_2, n_2),$$

wo $r_1 = \overline{d\zeta, ds_1}$, $r_2 = \overline{d\zeta, ds_2}$, n_1 die ausserhalb der Flüssigkeit verlaufende Normale zu ds_1, n_2 die von der convexen Seite der Kugelfläche in die Hauptmasse der Flüssigkeit gezogene Normale zu ds_2 ist.

Es ist nun: $\cos(r_2, n_2) = -1$, $r_2 = \delta$.
Das zweite Integral geht also über in:

$$-\varrho^2\omega\,d\zeta\frac{\psi(\delta)}{\delta^2}\int ds_2 = -2\pi\varrho^2\omega\,d\zeta\frac{\psi(\delta)}{\delta}(\delta-\zeta).$$

Alle Elemente von s_1, die von der Axe des Fadens gleichweit abstehen, ziehen $d\zeta$ gleich stark an, wir setzen daher $ds_2 = 2\pi u\,du$ und bekommen für das erste Integral:

$$2\pi\varrho^2\omega\,d\zeta\int_0^{\sqrt{\delta^2-\zeta^2}} u\,du\,\frac{\psi(r_1)}{r_1^{\,2}}\,\frac{\zeta}{r_1}$$

oder weil $r_1^2 = u^2 + \zeta^2$ ist:

$$2\pi\varrho^2\omega\,d\zeta\int_\zeta^\delta \zeta\,\psi(r)\frac{dr}{r^2}.$$

Zusammen haben wir also:

$$\varrho\,\omega\,d\zeta\,P' = 2\pi\varrho^2\omega\,d\zeta\left\{\zeta\int_\zeta^\delta \psi(r)\frac{dr}{r^2} - \frac{\delta-\zeta}{\delta}\,\psi(\delta)\right\}.$$

δ hängt nicht von ζ ab. Nun sei das Potential der Flüssigkeit auf den ganzen Faden P_1, dann ist die Kraftwirkung auf denselben in Richtung seiner Axe ζ gleich $+\partial P_1/\partial\zeta$, und damit wird die erste Laplace'sche Constante:

$$K = +\,2\pi\varrho^2\omega\int_0^l d\zeta\,\frac{\partial}{\partial\zeta}\left\{\zeta\int_\zeta^\delta\frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\delta-\zeta}{\delta}\,\psi(\delta)\right\}.$$

Wir können jetzt entweder die Differentiation nach ζ sich gegen die Integration aufheben lassen oder erst die Differentiation ausführen und dann integriren.

Nach der ersten Methode haben wir:

$$K = +\,2\pi\varrho^2\omega\left\{\zeta\int_\zeta^\delta\frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\delta-\zeta}{\delta}\,\psi(\delta)\right\}_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

Es ist aber:

$$\int_\zeta^\delta\frac{\psi(r)}{r^2}\,dr = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\delta)}{\delta} + \int_\zeta^\delta r\,\varphi(r)\,dr,$$

also: $$K = +\,2\pi\varrho^2\omega\left\{\psi(\zeta) - \psi(\delta) + \zeta\int_\zeta^\delta r\,\varphi(r)\,dr\right\}_{\zeta=0}^{\zeta=l}.$$

Von dem Faden erleidet nur der Theil eine directe Anziehung, der sich noch innerhalb der Wirkungsweite der Flüssigkeitsmasse befindet, es ist mithin $l = \delta$ zu setzen, wodurch wird:

$$K = -\,2\pi\varrho^2\omega\,\psi(o) - 2\pi\varrho^2\omega\left[\psi(\delta) - \left(\zeta\int_\zeta^\delta r\,\varphi(r)\,dr\right)_{\zeta=0}\right].$$

Das erste Glied rechter Hand ist die Gauss'sche Constante, also wird:

$$K = K_G - 2\pi\varrho^2\omega\left[\psi(\delta) - \left(\zeta\int_\zeta^\delta r\varphi(r)\,dr\right)_{\zeta=0}\right].$$

Nach der zweiten Methode ist:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\delta d\zeta\left\{\int_\zeta^\delta \frac{\psi(r)}{r^2}\,dr - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} + \frac{\psi(\delta)}{\delta}\right\},$$

also:

$$K = 2\pi\varrho^2\omega\int_0^\delta d\zeta\int_\zeta^\delta r\varphi(r)\,dr.$$

Das ist bis auf die oberen Grenzen der Integrale, die Laplace gleich ∞ setzt, genau der Ausdruck, den die Laplace'sche Constante K_L hat, also führt auch die Gauss'sche Theorie zu derselben, und zwar wiederum ohne Vernachlässigungen. Wollen wir aber die Gauss'sche Constante mit der Laplace'schen identificiren, so haben wir die Hypothesen zu machen, dass:

1. $\int_0^\delta r\varphi(r)\,dr$ endlich ist, 2. $\psi(\delta)$ verschwindet.

Das zweite ist nicht eigentlich eine Hypothese, es war nämlich:

$$\psi(\delta) = -\int_\delta^{\delta_2} r^2\varphi(r)\,dr,$$

und δ_2 sollte so gewählt sein, dass das Integral rechter Hand für δ_2 verschwindet; ist nun $\delta_2 < \delta$, so ist eo ipso $\psi(\delta) = 0$, ist aber $\delta_2 > \delta$, so hindert nichts, der Wirkungskugel statt des Radius δ den δ_2 zu verleihen.[1])

Das erste aber kann nur als hypothetisch bezeichnet werden. Die Gauss'sche Constante K_G ist hiernach nicht identisch mit der Laplace'schen K_L, es bedarf erst einer besonderen Annahme über die Molecularkräfte, um sie in diese überzuführen. Im allgemeinen ist:

$$K_L = K_G + 2\pi\varrho^2\omega\left(\zeta\int_\zeta^\delta r\varphi(r)\,dr\right)_{\zeta=0} - 2\pi\varrho^2\omega\,\psi(\delta).$$

---

1) Denn nach Laplace's Festsetzung für K sollte die anziehende Masse und ebenso der angezogene Faden nach einer Seite beliebig ausgedehnt werden dürfen.

12. Etwas mehr Rechnung erfordert die Ableitung der Laplace'schen Constante H_L aus dem Gauss'schen Potential. Wir haben dazu wieder die Anziehung eines Meniscus (den wir uns der Bequemlichkeit halber nach oben als concav vorstellen) auf einen gegen seine krumme Oberfläche von unten senkrecht auftreffenden Faden zu bestimmen.

Ist wieder $d\zeta$ ein Element des Fadens, so wirkt von dem Meniscus nur der Theil auf $d\zeta$, der von einer aus $d\zeta$ gelegten Wirkungssphäre ausgeschnitten wird. Schreiben wir als Potential des Meniscus auf $d\zeta$:

$$\varrho\,\omega\,d\zeta\,P_2' = \varrho^2\omega\,d\zeta\iint ds\,\frac{\psi(r)}{r^2}\cos(r_1\,n),$$

so setzt sich die Grenzfläche s aus drei Stücken zusammen, dem Stück s_1 der Tangentialebene CD, dem s_2 der Oberfläche des Meniscus, welche beide innerhalb der Wirkungskugel liegen, der Zone σ der Wirkungskugel, die oben durch den Meniscus, unten durch die Tangentialebene begrenzt wird.

Für s_1 ist $\cos(r, n) = \zeta/r$, für σ dagegen -1, ferner hat für diese letztere Fläche r überall denselben Werth, es ist nämlich gleich δ, und wir bekommen:

$$\varrho\,\omega\,d\zeta\,P_2' = 2\pi\varrho^2\omega\,\zeta\,d\zeta\int\limits_{\zeta}^{\delta} dr\,\frac{\psi(r)}{r^2} - \varrho^2\omega\,d\zeta\,\frac{\psi(\delta)}{\delta^2}\iint d\sigma$$

$$+\,\varrho^2\omega\,d\zeta\iint ds_2\,\frac{\psi(r)}{r^2}\cos(r, n).$$

$\int d\sigma = \sigma$ ist der Flächeninhalt der Zone der Wirkungskugel, die man von dem um ζ unterhalb der Tangentialebene liegenden Element $d\zeta$ mit dem Radius δ geschlagen hat, diese Zone hat nicht überall dieselbe Breite und variirt auch mit ζ. Wir beschäftigen uns erst mit dem letzten auf den von der Wirkungskugel aus der Oberfläche des Meniscus ausgeschnittenen Theil s_2 bezogenen Integral.

Es ist:

$$\cos(r, n) = \frac{\partial r}{\partial n} = \frac{\partial r}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial n} + \frac{\partial r}{\partial y}\frac{\partial y}{\partial n} + \frac{\partial r}{\partial z}\frac{\partial z}{\partial n},$$

und indem die Tangentialebene zur Ebene der xy, die Axe des Fadens zur Axe der negativen z gewählt und die Gleichung

der Oberfläche s_2 durch die Relation $z = F(x, y)$ gegeben gedacht wird, hat man:

$$\frac{\partial x}{\partial n} = \frac{\partial z}{\partial x}\frac{1}{N}, \qquad \frac{\partial y}{\partial n} = \frac{\partial z}{\partial y}\frac{1}{N}, \qquad \frac{\partial z}{\partial n} = -\frac{1}{N},$$

wo: $$N^2 = 1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)^2$$

zu setzen ist.[1]) Nun haben wir auch:

$$ds_2 = dx\,dy\,N, \qquad r^2 = x^2 + y^2 + (\zeta + z)^2,$$

somit, wenn das Element $dx\,dy$ der Tangentialebene mit dS bezeichnet wird:

$$ds\cos(r, n) = \frac{dS}{r}\left(x\frac{\partial z}{\partial x} + y\frac{\partial z}{\partial y} - (\zeta + z)\right).$$

Macht man wieder die übliche Hypothese, dass die Molecularkräfte schon in ganz geringen Entfernungen zu wirken aufhören, so hat man wie bei der ersten Berechnung von H:

$$z = r_0 x^2 + 2 s_0 xy + t_0 y^2,$$

$$ds\cos(r, u) = \frac{dS}{r}\left\{2x(r_0 x + s_0 y) + 2y(t_0 y + s_0 x) - (\zeta + z)\right\}$$
$$= -\frac{dS}{r}(\zeta - z).$$

Nunmehr wird das dritte Integral in dem Ausdruck für P_2':

$$J_3 = -\iint\frac{dS}{r^3}(\zeta - z)\,\psi(r),$$

und indem man $x = u\cos v$, $y = u\sin v$, $dS = u\,du\,dv$ setzt:

$$J_3 = -\int_0^{2\pi} dv \int_0^{u_1} u\,du\,\frac{\zeta - z}{r^3}\,\psi(r).$$

r bezeichnet wie bisher den Abstand des Elements $d\zeta$ von demjenigen Punkte der Meniscusoberfläche, der von der Axe des Fadens um u entfernt ist. Es ist nun einerseits:

$$r^2 = u^2 + \zeta^2 + 2\zeta z + z^2$$

und andererseits:

$$z = u^2(r_0\cos^2 v + 2 s_0\cos v\sin v + t_0\sin^2 v) = u^2 V,$$

somit: $$r^2 = u^4 V^2 + u^2(1 + 2\zeta V) + \zeta^2.$$

---

1) Da s_1, σ, s_2 zusammen die Fläche s bilden, verläuft die Normale u ausserhalb der Flüssigkeit des Meniscus, $\cos(r, n)$ muss also für $x = y = z = 0$ gleich -1 sein, dadurch ist das Zeichen von $\partial z/\partial n$ bestimmt.

In der weiteren Rechnung soll das Bestreben massgebend sein, allein die Glieder kennen zu lernen, welche von der ersten Potenz der mittleren Krümmung abhängen, die anderen Glieder sind auch wegen der Kleinheit der Abmessungen u, ζ, z, δ, r gegen diese im allgemeinen sehr klein. Wir lassen daher zunächst $u^4 V^2$ fort und behalten:

$$u^2 = \frac{r^2 - \zeta^2}{1 + 2\zeta V}, \qquad u\,d u = \frac{r\,d r}{1 + 2\zeta V},$$

somit:
$$J_3 = -\int_0^{2\pi} d v \int_\zeta^\delta \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\,\frac{\zeta - \dfrac{r^2 - \zeta^2}{1 + 2\zeta V}\,V}{1 + 2\zeta V}.$$

Hiernach wird die Kraftwirkung des Meniscus auf den ganzen Faden, wenn dieser die Länge δ hat:

$$\mu = -\varrho^2 \omega \frac{\psi(\delta)}{\delta^2} \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial \sigma}{\partial \zeta} + 2\pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left\{\zeta \int_\zeta^\delta \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\right\}$$
$$- \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} d v \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left\{\int_\zeta^\delta \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\left(\frac{\zeta}{1 + 2\zeta V} - \frac{(r^2 - \zeta^2)V}{(1 + 2\zeta V)^2}\right)\right\}.$$

Im dritten Theil von μ haben wir nach den obigen Festsetzungen über die erstrebte Genauigkeit den Factor von $(d r / r^2)\,\psi(r)$ zu ersetzen durch:

$$\zeta(1 - 2\zeta V) - (r^2 - \zeta^2)\,V,$$

also durch $\zeta - (r^2 + \zeta^2)\,V$, alsdann geht dieser Theil über in:

$$- \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} d v \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left\{\zeta \int_\zeta^\delta \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\right\}$$
$$+ \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} d v \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left\{\int_\zeta^\delta (r^2 + \zeta^2) \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\,V\right\};$$

davon hebt sich das erste Glied gegen den zweiten Theil von μ fort, und es bleibt:

$$\mu = -\varrho^2 \omega \left(\sigma\right)_{\zeta=0}^{\zeta=\delta} + \varrho^2 \omega \int_0^{2\pi} d v\, V \int_0^\delta d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta}\left\{\int_\zeta^\delta (r^2 + \zeta^2) \frac{d r}{r^2}\,\psi(r)\right\}.$$

σ war das Stück einer von der Mitte des Elementes $d\zeta$ mit der Wirkungsweite δ als Radius geschlagenen Kugelfläche,

welches innerhalb der Flüssigkeit des Meniscus lag, daher ist σ für $\zeta = \delta$ gleich Null. Für $\zeta = 0$ findet man leicht:

$$\sigma = -\delta^2 \int_0^{2\pi} dv \int_1^{\sqrt{1-\frac{z_1^2}{\delta^2}}} d\lambda = \delta^2 \int_0^{2\pi} dv \left\{1 - \sqrt{1 - \frac{z_1^2}{\delta^2}}\right\}.$$

z_1 ist bestimmt durch die beiden Gleichungen:

$$\delta^2 = u_1^2 + z_1^2, \qquad z_1^2 = u_1^4 V^2;$$

es wird also $1 - \sqrt{1 - z_1^2/\delta^2} = \frac{1}{2} z_1^2/\delta^2 = \frac{1}{2}\delta^2 V^2$ mit hinreichender Annäherung. Das $\int_0^{2\pi} V^2 dv$ ist bei der ersten Berechnung von H mit π/β bezeichnet worden, daher:

$$(\sigma)^{\zeta=0} = \pi \varrho^2 \omega \delta^2 \psi(\delta) \frac{1}{2\beta}.$$

Ferner ist $\int_0^{2\pi} dv\, V = \pi/\alpha$, wo α den mittleren Krümmungsradius der Meniscusfläche an der Stelle, wo sie von dem Faden getroffen wird, angibt. Es bleibt:

$$\mu = \frac{1}{2\beta} \pi \varrho^2 \omega \delta^2 \psi(\delta) + \frac{1}{\alpha} \pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta} d\zeta \frac{\partial}{\partial \zeta} \left\{\int_\zeta^{\delta} (r^2 + \zeta^2) \frac{dr}{r^2} \psi(r)\right\}.$$

Lassen wir zunächst die Integration sich gegen die Differentiation aufheben, so folgt unter Fortlassung des ersten Gliedes, welches, da es nicht von $1/\alpha$, sondern zufolge des Betrages von $1/\beta$ schon von $1/\alpha^2$ abhängt und zudem auch sehr klein ist, uns hier nicht weiter interessirt:

$$\mu = -\frac{1}{\alpha}\left\{\pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta} \psi(r)\, dr - \pi \varrho^2 \omega \left(\zeta^2 \int_\zeta^{\delta} \frac{dr}{r^2} \psi(r)\right)_{\zeta=0}\right\}.$$

Nun war die Gauss'sche Constante H_G definirt durch die Gleichung:

$$H_G = -\pi \varrho^2 \omega \int_0^{\delta_3} \psi(r)\, dr,$$

und es sollte die obere Grenze δ_3 so gewählt sein, dass für sie das Integral verschwindet, somit haben wir unter Einführung der Gauss'schen Function ϑ:

$$\mu = H_G \frac{1}{\alpha} + \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) \frac{1}{\alpha} + \pi \varrho^2 \omega \left(\zeta^2 \int_\zeta^\delta \frac{dr}{r^2} \psi(r) \right)_{\zeta = 0} \frac{1}{\alpha},$$

den Factor von $1/\alpha$ im letzten Gliede können wir auch schreiben:

$$- \pi \varrho^2 \omega \left(\zeta^2 \left[\psi \frac{(\delta)}{\delta} - \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \int_\zeta^\delta r \varphi(r) \, dr \right] \right)_{\zeta = 0},$$

$\psi(\delta)$ ist schon endlich, $\psi(0)$ muss auch endlich sein, sonst wäre die potentielle Energie der Flüssigkeit unbeschränkt gross, also bleibt:

$$\mu = \left(H_G - \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) + \pi \varrho^2 \omega \left[\zeta^2 \int_\zeta^\delta r \varphi(r) \, dr \right]_{\zeta = 0} \right) \frac{1}{\alpha} \cdot$$

Wir können zweitens auch so verfahren, dass wir erst differenziren und dann integriren, es wird dann:

$$\mu = \frac{\pi \varrho^2 \omega}{\alpha} \int_0^\delta d\zeta \left\{ 2 \int_\zeta^\delta \zeta \frac{dr}{r^2} \psi(r) - 2 \psi(\zeta) \right\}$$

oder: $$\mu = \left\{ 2 \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta \zeta d\zeta \int_\zeta^\delta r \varphi(r) \, dr - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta) \right\} \frac{1}{\alpha} \cdot$$

$\varphi(r)$, die Potentialfunction der Molecularkräfte, war bei Gauss definirt durch:

$$\varphi(r) = \int_r^{\delta_1} f(\eta) \, d\eta$$

und für δ_1 sollte das Integral verschwinden, also wird:

$$\mu = \left\{ 2 \pi \varrho^2 \omega \int_0^\delta \zeta d\zeta \int_\zeta^\delta r \int_r^\delta f(\eta) \, d\eta + \tfrac{2}{3} \pi \varrho^2 \omega \delta^3 \varphi(\delta) - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta) \right\} \frac{1}{\alpha} \cdot$$

Das erste Glied kann als die Laplace'sche Constante H_L angesehen werden, wir bekommen also entweder:

$$H = H_G + \pi \varrho^2 \omega \vartheta(\delta) + \pi \varrho^2 \omega \left(\zeta^2 \int_\zeta^\delta \frac{dr}{r^2} \psi(r) \right)_{\zeta = 0}$$

oder: $$H = H_L + \tfrac{2}{3} \pi \varrho^2 \omega \delta^3 \varphi(\delta) - \pi \varrho^2 \omega \delta \psi(\delta).$$

13. Nachträglich ist es leicht, zu zeigen, dass diese beiden Ausdrücke identisch sind, aber eben weil sie es sind, kann

man ohne weitere Specialisirung der Hypothesen über die Molecularkräfte nicht ohne weiteres $H_G = H_L$ setzen, und diese Specialisirung würde darin zu bestehen haben, dass man annimmt:

1. es sei $\left(\zeta \int_\zeta^\delta (dr/r^2)\, \psi(r)\right)$ für $\zeta = 0$ ein endliche Grösse,

2. es verschwinden die Functionen ϑ, ψ, φ für nicht grössere Beträge ihrer bezüglichen Argumente als die Kraftfunction f.

Die erste Annahme kann man der Erfahrung nach als stichhaltig zugeben, es ist nämlich, wie schon bemerkt:

$$\int_\zeta^\delta \frac{dr}{r^2}\, \psi(r) = \frac{\psi(\zeta)}{\zeta} - \frac{\psi(\delta)}{\delta} + \int_\zeta^\delta r\,\varphi(r)\,dr,$$

also:
$$\left(\zeta \int_\zeta^\delta \frac{dr}{r^2}\, \psi(r)\right)_{\zeta = 0} = -\left(\psi(0) - \left[\zeta \int_\zeta^\delta r\,\varphi(r)\,dr\right]_{\zeta=0}\right).$$

Nach dem, was wir früher auf p. 571 fanden, ist der Klammerausdruck proportional der Grösse $K + \psi(\delta)$, und da $\psi(\delta)$ jedenfalls, und nicht minder K als physikalische Constante endlich sind, ist auch $\left(\zeta \int_\zeta^\delta (dr/r^2)\, \psi(r)\right)_{\zeta=0}$ endlich.

Die zweite Annahme umgeht man, wenn man mit Laplace die Grenzen der Integrale, also δ unendlich gross ansetzt. Dass das erst nach Ausführung der Rechnung geschehen kann, ist klar, während der Rechnung selbst ist man durchaus genöthigt, die Abmessungen ζ, u, r, z, δ alle als sehr klein zu behandeln. Aber der Vortheil, den man so erreicht, dass man nunmehr den Gauss'schen Constanten K_G und H_G auch die Bedeutung der Laplace'schen K_L und H_L beilegen kann, ist nur sehr gering anzuschlagen. Die Gauss'schen Constanten haben eine sehr einfache, an die Natur der betreffenden Flüssigkeit auf das engste gebundene Bedeutung, denn aus der Gauss'schen Darstellung des Selbstpotentials einer Flüssigkeit, aus:

$$W_1 = -(K_G \tau - \tfrac{1}{2} H s)$$

folgt, dass K_G und H_G Arbeiten darstellen. Wie man kurz sagen kann, ist K_G die Arbeit, die man leisten muss, um den

inneren Zusammenhang einer Volumeinheit Flüssigkeit als Masse aufzuheben, $\frac{1}{2}H$ die Arbeit, die man zu leisten hat, um eine Einheit an der Oberfläche der Flüssigkeit zu zerstören, und die ganze Arbeit ist $K_G\tau - \frac{1}{2}H_G s$, weil die Molecüle, die sich an der Oberfläche der Flüssigkeit befinden, nicht von allen Seiten Anziehungen erleiden, $\frac{1}{2}H_G s$ ist die Arbeit, die man weniger zu leisten hat, als man leisten müsste, wenn die Masse der Flüssigkeit ringsum noch von einer Schicht umgeben wäre, die es bewirkte, dass nunmehr auch die Molecüle an der Oberfläche s von allen Seiten und in ganz demselben Maasse, wie die Molecüle im Inneren der Flüssigkeit Anziehungen erlitten.

Dahingegen ist die Bedeutung der Laplace'schen Constanten eine recht zufällige und nur bedingt durch die besondere Art, wie Laplace die Gleichgewichtsbedingungen für ruhende Flüssigkeitsn ausdrückte.

Man sieht nicht recht die physikalische Nothwendigkeit, der ihnen in seiner ersten Theorie von ihm beigelegten Bedeutung. Dazu kommt noch, dass die Rechnungen, namentlich bei der Ableitung der Constante H analytisch verwickelt und physikalisch infolge der nicht zu umgehenden Vernachlässigungen unübersichtlich sind.

14. Bekanntlich hat Laplace nach der ersten Theorie der Capillaritätserscheinungen noch zwei andere Theorien veröffentlicht; auch in diesen beiden tritt natürlich eine der Constante H entsprechende Grösse auf, und es ist auch hervorzuheben, dass in seiner dritten Theorie Laplace zunächst zu einer der Gauss'schen Form gleichen Darstellung dieser Grösse gelangt, aber einerseits sind auch hier die Rechnungen schwierig und nicht ohne Vernachlässigungen (die Laplace freilich als solche nicht besonders hervorhebt) durchzuführen, und andererseits hat Laplace die gewonnene Darstellung doch immer wieder auf die in seiner ersten Theorie gefundene Form reducirt.

15. Es hat nun neuerdings van der Waals umgekehrt den Laplace'schen Constanten die Bedeutung der Gauss'schen beizulegen versucht. van der Waals, dem, wie bemerkt, Gauss' geniale Untersuchungen fremd geblieben zu

sein scheinen, berechnet die potentielle Energie einer Flüssigkeit auf sich selbst, indem er dabei etwa von dem folgenden Gedankengang Gebrauch macht:

Eine isotrope Flüssigkeit zieht alle Punkte ihres Inneren in ganz gleicher Weise an, nähert sich aber ein Molecül der Oberfläche so sehr, dass seine Wirkungssphäre nicht mehr ganz innerhalb der Flüssigkeit liegt, so wird es weniger stark angegriffen. Bezeichnen wir also die bei der Bildung der Flüssigkeit verloren gegangene Energie mit V und setzen:

$$V = A - B,$$

so ist A die Energie unter der Voraussetzung, dass alle Molecüle, die nachher das Volumen τ der Flüssigkeit bilden, bei ihrem Zusammenstürzen, soweit ihre Wirkungsweite reicht, auch überall von Molecülen umgeben sind. Man muss sich also ausser den gegebenen Molecülen noch eine Reihe anderer sie umschliessenden Molecüle denken. die ihnen bei ihrem Zusammenstürzen folgen und auf dem gebildeten Volumen τ eine Schicht zusammensetzen, deren Dicke mindestens so gross ist, wie die Wirkungsweite. B können wir dann als die Energie ansehen, die bei der Bildung dieser Schicht verloren geht. Im wesentlichen entspricht das genau der oben entwickelten Gauss'schen Conception, van der Waals hätte also wie Gauss finden müssen:

$$V = K_G \tau - \tfrac{1}{2} H_G s + \tfrac{1}{2} \varrho^2 \int ds \int ds' \frac{\partial r}{\partial n} \frac{\partial r}{\partial n'} \frac{\psi(r)}{r^2},$$

da diese Formel ganz streng richtig ist. Statt dessen gibt er:

$$V = K_L \tau - \tfrac{1}{2} H_L s.$$

Das Doppelintegral in dem Gauss'schen Ausdruck kann, wie Gauss bewiesen hat, bei den besonderen Annahmen über die Molecularkräfte fortfallen, aber die Constanten K_G und K_L sind ebenso wenig wie die H_G und H_L identisch. Der erste Theil muss, wie man auch die Berechnung anstellen mag, immer in derselben Form herauskommen, denn zu seiner Ableitung bedarf es keiner Hypothesen, er gilt ganz allgemein für alle isotropen Körper und für alle möglichen Kraftgesetze, der zweite Theil lässt sich allerdings nicht ohne Zuhülfenahme gewisser Hypothesen, die bei Gauss zur Vernachlässigung des Doppelflächenintegrals führen, eruiren. Wir

haben daher noch zuzusehen, welche Ausdrücke für K und H van der Waals hätte finden müssen, wenn er hypothetische Vernachlässigungen, wo sie nicht nöthig sind, auch nicht gemacht hätte.

16. K ist entgegengesetzt gleich der Arbeit, die man leisten muss, wenn man, während ein Molecül erhalten bleibt, die innerhalb seiner Wirkungskugel befindlichen Molecüle allein unter dem Einfluss seiner Anziehung völlig zerstreut. Am naturgemässesten wäre es nun gewesen, wenn van der Waals diese Arbeit dadurch bestimmt hätte, dass er alle Molecüle der Wirkungskugel sich radial von dem anziehenden Molecül hätte entfernen lassen. Für alle Molecüle, die von diesem gleichweit abstehen, ist diese Arbeit gleich gross, bedeutet also $f(\xi)$ die Anziehungskraft des im Mittelpunkte der Wirkungskugel befindlichen Molecüls auf ein von ihm um ξ abstehendes Molecül und m die Masse des Molecüls, so hätten wir diese Arbeit gleich:

$$A_1 = -4\pi \int_0^\delta r^2 dr \int_r^\infty f(\xi) d\xi \,.\, m\varrho,$$

wo die oberen Grenzen so gewählt sind, dass die einzelnen Integrale für sie verschwinden, wodurch man genau auf den Gauss'schen Ausdruck geführt wird. Statt dessen zerschneidet van der Waals die Wirkungskugel durch eine Aequatorebene in zwei Hälften und denkt sich jede der Hälften als starres System für sich fortgeführt. Die Arbeit ist dann das Doppelte von der, die man braucht, um eine der Hälften zu entfernen, und man würde für sie, indem man wie van der Waals die Halbkugeln in zur Verschiebungsrichtung senkrechte Scheiben zerschneidet, erhalten:

$$A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^\delta dr \int_r^\infty \xi d\xi \left(\varphi(\xi) - \varphi\left(\sqrt{\xi^2 + \delta^2 - r^2}\right)\right),$$

ein Ausdruck, der sich zwar bei van der Waals nicht findet, aber sehr leicht abgeleitet werden kann. Offenbar lässt nun van der Waals das Glied $\varphi(\sqrt{\xi^2 + \delta^2 - r^2})$ fort. Hier ist aber diese Vernachlässigung ganz unnöthig, denn wir brauchen die Kugel, welche zerstreut werden soll, in gar

keine Beziehung zur Wirkungsweite zu bringen, sondern können darunter irgend eine Kugel verstehen. Behält man das bezeichnete Glied bei, so ist leicht zu zeigen, dass auch dieser Ausdruck mit dem Gauss'schen identisch ist. Zunächst hat man:

$$\int_r^\infty \xi\, d\xi\, \varphi(\sqrt{\xi^2 - r^2 + \delta^2}) = \int_\delta^\infty \xi\, d\xi\, \varphi(\xi),$$

somit:
$$A_2 = -4\pi\varrho m \int_0^\delta dr \int_r^\delta \xi\, d\xi\, \varphi(\xi),$$

also wird:
$$\frac{dA_2}{d\delta} = -4\pi\varrho m \int_0^\delta dr \big(\delta\varphi(\delta)\big) = -4\pi\varrho m \delta^2 \varphi(\delta),$$

denselben Werth hat auch $dA_1/d\delta$, sodass resultirt:

$$\frac{dA_1}{d\delta} = \frac{dA_2}{d\delta},$$

also, weil A_1 und A_2 zugleich verschwinden, $A_1 = A_2$. Es ist ja auch bei Centralkräften für die zu leistende Arbeit völlig gleichgültig, wie man den anziehenden Körper von dem angezogenen entfernt, ob man ihn als Ganzes oder in beliebige Theile zerschnitten fortführt, und welche Bahnen man dabei einschlägt.

Da also der Gauss'sche Ausdruck für K eine ganz allgemeine Bedeutung hat, der van der Waals'sche, auf der Laplace'schen Constante K begründete nur unter den bekannten Hypothesen über die Molecularkräfte und für die Kugeln, die an Grösse einer Wirkungskugel mindestens gleich kommen, gilt, so ist kein Zweifel, dass jener principiell vorzuziehen ist.

Was den zweiten Theil der Energie anbetrifft, so bedeutet er die Energie, die den unmittelbar auf und unter der Oberfläche befindlichen Molecülen noch zukommen würde, wenn ihre bezüglichen Wirkungssphären vollständig ausgefüllt wären.

Sei x der Abstand eines Molecüls unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche, wir schlagen um dieses Molecül eine Kugel mit dem Radius δ. Ist nun $\delta < x$, so ist die Energie der

Flüssigkeit auf dieses Molecül, bis auf das Zeichen, wieder K_G, wenn aber $\delta > x$ ist, so ist diese Energie kleiner als K_G, und was ihr jetzt an K_G fehlt, wird ausgedrückt durch die Energie des Kugelabschnitts, der ausserhalb der Flüssigkeit liegt. Wir machen die Hypothese, dass δ so klein ist, dass die Oberfläche der Flüssigkeit, soweit sie innerhalb der Wirkungskugel liegt, als eben angesehen werden darf. Alsdann ist der Kugelabschnitt eine Kalotte, und wir haben für den an K_G fehlenden Betrag, den wir durch die Arbeit berechnen, die zu leisten ist, wenn man die Molecüle der Kalotte radial bis in die Unendlichkeit entfernt:

$$h' = 2\pi\varrho m \int_x^\delta r^2\left(1 - \frac{x}{r}\right) dr \int_r^\infty f(\xi)\, d\xi = 2\pi\varrho m \int_x^\delta r(r-x)\,\varphi(r)\,dr,$$

x kann von 0 bis δ variiren, setzen wir die Dicke des Molecüls gleich dx, seinen mittleren Querschnitt gleich ω, so bekommen wir für den Ausfall an Energie in Bezug auf die mit dem betrachteten Molecül auf derselben Normale gelegenen Molecüle:

$$h'' = 2\pi\varrho^2\omega \int_0^\delta dx \int_x^\delta r(r-x)\,\varphi(r)\,dr,$$

und hiernach haben wir, um die Energie der Flüssigkeit zu erhalten, von $K_G\tau$ abzuziehen die Grösse:

$$B = \pi\varrho^2 s \int_0^\delta dx \int_x^\delta r(r-x)\,\varphi(r)\,dr.$$

Hier ist nun der Factor von s gleich:

$$\pi\varrho^2 \int_\delta^\delta dx \int_x^\delta r^2\varphi(r)\,dr - \pi\varrho^2 \int_0^\delta dx \int_x^\delta r x \varphi(r)\,dr,$$

also im wesentlichen:

$$H_G - \tfrac{1}{2} H_L,$$

und es wird:

$$V = K_G\tau - (H_G - \tfrac{1}{2} H_L)\,s.$$

Dass das zweite Glied mit dem entsprechenden zweiten Gliede bei Gauss nicht übereinstimmt, ist nicht zu verwundern, in der Gauss'schen Formel ist das Doppelintegral vernachlässigt, und hier sind bei der Ableitung auch verein-

fachende Annahmen gemacht. Schreibt man aber $H_G - \frac{1}{2} H_L$ einmal in der Form:

$$\tfrac{1}{2} H_G + \tfrac{1}{2}(H_G - H_L),$$

und dann in der: $\tfrac{1}{2} H_L + (H_G - H_L)$,

so sieht man sofort, dass man bei der Annahme der Gauss'schen Constante eine halb so bedeutende Vernachlässigung begeht, wie bei der der Laplace'schen. Es ist also jedenfalls besser, die Gauss'sche Formel mit den Gauss'schen Constanten zu behalten. Die Ersetzung dieser Constanten durch die Laplace'schen raubt der Formel an Allgemeinheit und Genauigkeit, und man sollte sich überhaupt entschliessen, wo es auf die Darstellung der Capillaritätsconstanten ankommt, die klaren Gauss'schen Constanten zu benutzen.

Ich habe hier die Gauss'sche Theorie nur nach einer anscheinend mehr formalen Richtung verfolgt, aber die diesbezügliche Arbeit von Gauss birgt noch wahre Schätze von Untersuchungen. In einer später zu veröffentlichenden Abhandlung möchte ich hervorheben, was aus derselben für die Bedeutung der sogenannten „Zustandsgleichungen" der Körper gewonnen werden kann. Zunächst will ich die Voraussagungen der Theorie über den Einfluss der Temperatur auf die Capillaritätserscheinungen mit Hülfe der Gauss'schen Untersuchungen entwickeln und mit den Erfahrungen vergleichen.

IV. *Ueber die specifische Wärme des Antimons und einiger Antimonverbindungen;* *von L. Pebal und H. Jahn.*

Zur Vervollständigung der Kenntniss des sogenannten explosiven Antimons, mit dessen Untersuchung sich der eine von uns seit langer Zeit beschäftigt[1]), schien auch die Ermittelung der specifischen Wärme dieser Substanz, und zwar innerhalb möglichst weit auseinander liegender Temperaturgrenzen wünschenswerth.

1) Vgl. F. Pfeifer, Lieb. Ann. **209.** p. 161. 1881.

Da das explosive Antimon als wesentlichen Bestandtheil auch Chlorantimon oder Bromantimon enthält, so konnte eine Untersuchung auch dieser Substanzen, sowie des reinen Antimons auf ihre specifische Wärme nicht umgangen werden.

Im Hinblick auf den Hauptzweck dieser Untersuchung musste man sich, als obere Temperaturgrenze, auf ca. 35° C. beschränken, weil bei wenig höheren Temperaturen die Zersetzung der Chlorantimon enthaltenden Modification von selbst erfolgt.

Methode zur Bestimmung der Temperaturen.

Da ausser den höheren Temperaturen auch solche in Anwendung kommen sollten, bei welchen Quecksilber gefriert, und der Gebrauch des Luftthermometers zu den beabsichtigten zahlreichen Messungen zu umständlich gewesen wäre, so wurden die Temperaturmessungen auf galvanometrischem Wege mit Thermoströmen ausgeführt.

Die Thermokette bestand aus mit Seidenband umwickelten und gefirnissten Bündeln von feinem Eisen- und Neusilberdraht, deren eine Löthstelle in schmelzendes Eis, die andere in das Gefäss gesenkt wurde, dessen Temperatur bestimmt werden sollte. Die Ströme wurden mit einem Meyerstein'schen, mit dickdrahtiger Rolle versehenen Spiegelgalvanometer gemessen. Um die Methode auf ihre Brauchbarkeit für unsere Zwecke zu prüfen, wurde die Proportionalität zwischen den Temperaturdifferenzen der beiden Löthstellen und den Tangenten der Ablenkungswinkel zunächst für Temperaturen untersucht, welche mit Quecksilberthermometern messbar sind.

Eine solche Versuchsreihe, bei welcher eine Löthstelle mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft (15° C.) umgeben war, die andere in erwärmtes Wasser von constant gehaltener Temperatur tauchte, ergab:

10. Mai 1884.

Temperatur-differenz	tg α	$\frac{\text{tg}\,\alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
58,55° C.	0,072 993	$1{,}2466 \cdot 10^{-3}$	
58,65 „	0,072 738	$1{,}2402 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2425 \cdot 10^{-3}$
58,35 „	0,072 385	$1{,}2407 \cdot 10^{-3}$	

Eine spätere, bei etwas kleinerer Temperaturdifferenz ausgeführte Beobachtungsreihe ergab:

$t_2 - t_1$	tg α	$\frac{\text{tg}\,\alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
24,1° C.	0,030 391	1,261 . 10^{-3}	1,2464 . 10^{-3}
24,0 „	0.029 608	1,2336 . 10^{-3}	
24,05 „	0,029 93	1,2445 . 10^{-3}	

Um das Gesetz auch für Temperaturen unterhalb des Nullpunktes zu prüfen, wurde der eine Pol der Kette, umgeben von einer Glasröhre, in eine Kochsalz-Eismischung gesenkt, während der andere Pol sich wie bei den früheren Versuchen in Wasser von der Temperatur des Zimmers befand. Unter diesen Bedingungen erhielten wir z. B.:

12. Mai 1884

$t_2 - t_1$	tg α	$\frac{\text{tg}\,\alpha}{t_2 - t_1}$	Mittel
35,95° C.	0,044 544	1,2390 . 10^{-3}	1,2364 . 10^{-3}
35,95 „	0,044 353	1,2338 . 10^{-3}	

Es bedarf kaum einer ausdrücklichen Erwähnung, dass die zu den Temperaturbestimmungen benutzten Thermometer sorgfältigst untereinander verglichen waren.

Für niedere Temperaturen bis zu derjenigen der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure waren zur Zeit, als wir unsere Versuche anstellten, ähnliche noch nicht bekannt.[1]) Hierbei musste zum Vergleich das Luftthermometer benutzt werden. Als solches verwendeten wir mit geringfügigen Aenderungen einen Apparat nach der von Weinhold [2])

1) Unsere Versuche wurden schon im Sommer 1884 ausgeführt. v. Wroblewski, welcher sich ebenfalls mit dieser Frage beschäftigt hat, bemerkte in seiner im Januar desselben Jahres der Wiener Academie vorgelegten Notiz (Monatshefte f. Chemie 5. p. 48) nur, dass er die Angaben der von ihm benutzten thermoelectrische Messvorrichtung mit denjenigen eines Wasserstoffthermometers zwischen + 100 und −130° C. verglichen habe. Inzwischen machte v. Wroblewski im März 1885 (Monatshefte **6.** p. 225) eine ausführliche Mittheilung über sein dabei eingehaltenes Verfahren. Wir halten nichtsdestoweniger die Veröffentlichung unserer Versuche schon aus dem Grunde nicht für überflüssig, da unsere Thermokette aus Neusilber-Eisen bestand, während v. Wroblewski sich der Combination Neusilber-Kupfer bedient hat.

2) Weinhold, Pogg. Ann. **149.** p. 186. 1873.

angegebenen Construction und zwar mit evacuirtem Druckrohr, um von der Aenderung des Atmosphärendruckes unabhängig zu sein. Die Höhe der Quecksilbersäule wurde an einer unmittelbar dahinter angebrachten Glasscala mit dem Fernrohr abgelesen.

Das Volumen und der Ausdehnungscoëfficient des Thermometergefässes wurde für Temperaturen über 0^0 auf gewöhnliche Weise durch Wägung der in dem ausgekochten Gefässe enthaltenen und beim Erwärmen ausfliessenden Quecksilbermenge bestimmt. Das am cylindrischen Gefässe angeschmolzene Capillarrohr wurde an der Stelle, bis zu welcher es sammt dem Gefässe der zu messenden Temperatur ausgesetzt werden sollte, mit einer Marke versehen.

Der Versuch ergab für:

p (Gewicht des Quecksilbers im Gefäss bis zur Marke bei $t = 18{,}8^0$ C.) = 335,1911 g

p_1 (Gewicht des ausgeflossenen Quecksilbers beim Erwärmen von $t = 18{,}8^0$ C. auf $t_1 = 86{,}0^0$ C.) = 3,4109 g

Setzt man:

S (spec. Gewicht des Quecksilbers bei 0^0) 13,5953 g

α (Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers) 0,000 181 5 g,

so erhält man:

$$V_t = \frac{p}{S}(1 + \alpha t) = 24{,}739 \text{ ccm},$$

$$V_{t_1} = \frac{p - p_1}{S}(1 + \alpha t_1) = 24{,}786 \text{ ccm},$$

und daraus den mittleren Ausdehnungscoëfficienten des Glases zwischen 0 und $86{,}0^0$ C.:

$$\beta = \frac{V_{t_1} - V_t}{V_t t_1 - V_{t_1} t} = 0{,}000\,028\,29\ ^{1})$$

und mithin:

$$V_0 = \frac{V_t}{1 + \beta t} = 24{,}726 \text{ ccm}.$$

1) Weinhold, l. c. p. 199) fand den cubischen Ausdehnungscoëfficienten für leichtflüssiges Thüringer Glas zwischen 0 und 100^0 noch grösser:

0,000 030 5 und 0,000 035 9.

Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für unseren Barometerstand unabhängig von dem zunächst noch unbekannten Ausdehnungscoëfficienten des Glases in folgender Weise gemessen.[1])

Nimmt man an, dass für solche Temperaturen das Gay-Lussac-Boyle'sche Gesetz wenigstens annähernd noch gültig ist, so hat man für das Luftthermometer, wenn T die absolute Temperatur der festen Kohlensäure; $\mathfrak{T}$ eine bekannte Temperatur, z. B. die des schmelzenden Eises bezeichnet:

$$(1) \qquad T = \frac{V_{TP}}{\frac{\mathfrak{P}}{P}\left\{\frac{V_{\mathfrak{T}.\mathfrak{P}}}{\mathfrak{T}} + \sum\frac{v}{\mathfrak{t}}\right\} - \sum\frac{v}{t}},$$

in welcher Formel V_{TP} und $V_{\mathfrak{T}\mathfrak{P}}$ die Volumina der in dem Thermometergefäss enthaltenen Luft von den betreffenden Temperaturen und Drucken, $v_1, v_2 \ldots$ die Volumina der verschiedenen Stücke des das Gefäss mit dem Druckrohr verbindenden Capillarrohres, und endlich $t_1, t_2 \ldots, \mathfrak{t}_1, \mathfrak{t}_2 \ldots$ die entsprechenden Temperaturen bezeichnen. Alle diese Grössen sind direct messbar, mit Ausnahme von V_{TP}. Dieses lässt sich aber ohne die Kenntniss von T und des Ausdehnungscoëfficienten des Glases aus $V_{\mathfrak{T}}$ berechnen, wenn man die Verkürzung eines Glasstabes derselben Glassorte, aus welcher das Thermometergefäss besteht, beim Abkühlen von der Temperatur $\mathfrak{T}$ auf T bestimmt hat. Diese Verkürzung für die Längeneinheit sei gleich: A,

dann ist:

$$V_T = V_{\mathfrak{T}}(1 - 3A).$$

Unser Verfahren zur Messung dieser Verkürzung war folgendes:

---

1) Die Angaben über die Temperatur der festen Kohlensäure beziehen sich durchweg auf Atmosphärendrucke, welche in Graz sehr selten oder gar nie vorkommen. Regnault (Mém. de l'Acad. des sciences. **26.** p. 626. 1862 gibt sie zu $-78{,}2^{\circ}$ für 760 mm an. In seiner Originalabhandlung (Ann. de chim. et de phys. (3) **26.** p. 257. 1849) ist für diese Bestimmung ein etwas höherer Druck, nämlich 775,13 und 774,80 mm angegeben.

Ein Glasrohr wurde an beiden Enden zu kurzen Capillarröhrchen ausgezogen, und die abgebrochenen Enden der letzteren wurden zu kleinen Knöpfchen zusammengeschmolzen. Dieser Glasstab wurde in der Mitte des innersten von drei ihn umgebenden concentrischen Blechcylindern so befestigt, dass oben und unten nur ganz kurze Stückchen desselben hervorragten. Zwischen dem innersten und den mittleren Blechcylinder befand sich eine abgeschlossene Luftschicht. Um dem Stab seiner ganzen Länge nach gleichmässig die gewünschte Temperatur zu ertheilen, wurde das eine mal der innere und der äussere Raum mit Stücken von reinem Eis angefüllt. Das durch Schmelzen desselben gebildete Wasser liess man abtropfen. Das andere mal wurde der äussere Raum mit einer Kochsalz-Eismischung angefüllt, der Stab selbst aber mit zusammengestampfter, aus 8 kg flüssiger Kohlensäure dargestellter, fester Kohlensäure umgeben.

Neben den so hergerichteten, senkrecht auf einem starken eisernen Dreifuss fest aufgestellten Apparat wurde ein auf Silber in ganze Millimeter getheilter Normalmaassstab aus Messing (von Starke und Kammerer in Wien) so aufgehängt, dass man, ohne das Ocular des Fernrohres zu verschieben, durch Drehung des letzteren um die Kathetometeraxe abwechselnd die Enden des Glasstabes und die Scala auf eine Distanz von ungefähr 25 cm von dem Objectiv, also unter starker Vergrösserung, beobachten konnte. Der horizontale Faden wurde scharf auf Berührung mit der Curve der Kröpfchen eingestellt. Die Bruchtheile von Millimetern wurden durch mikrometrische Verschiebung des Fadenkreuzes im Ocular des Fernrohres an einer Trommel gemessen. Um die unvermeidlichen, durch Temperatur- und Gewichtsänderungen bewirkten kleinen Verschiebungen des Apparates und die daraus entspringenden Fehler zu compensiren, wurden die Ablesungen abwechselnd oben und unten unter Beobachtung aller für Kathetometermessungen geltenden Regeln vorgenommen.

Je zehn solcher Ablesungen ergaben für die Länge des Stabes:

I. bei 0^0 C. Länge des Stabes		Temp. d. Scala $20{,}4^0$ C.
97,5924	97,3212	
0,2712	97,3212	
97,5924	97,3225	
0,2699	97,3193	
97,5892	97,3220	
0,2672	97,3238	
97,5910	97,3219	
0,2691	97,3212	
97,5903	97,3234	
0,2669		
Mittel:	97,3218	

II. bei der Temp. der verdampfd. CO_2 Länge des Stabes		Temp. d. Scala $19{,}4^0$ C. Barometerstd. 732 mm
0,2501	97,2626	
97,5127	97,2637	
0,2490	97,2636	
97,5126	97,2706	
0,2420	97,2673	
97,5093	97,2679	
0,2414	97,2622	
97,5036	97,2640	
0,2396	97,2665	
97,5061		
Mittel:	97,2654	

Reducirt man die Ablesungen II. auf die bei den zuerst angeführten Messungen beobachtete Temperatur der Scala, so erhält man für die Länge des Stabes in fester Kohlensäure den Werth: 97,2636 cm,
wenn man für den linearen Ausdehnungscoëfficienten des Messings den Werth: 0,000 019 06 annimmt.

Die Verkürzung des Stabes bei der Abkühlung von 0^0 C. auf die Temperatur der verdampfenden festen Kohlensäure beträgt also: 0,0582 cm.
Daraus ergibt sich die Verkürzung für die Längeneinheit:

$$A = 0{,}000\,598\,02.$$

Es wurde nun in zwei Versuchen die Temperatur der festen Kohlensäure bestimmt und zugleich bei dem zweiten Versuche eine galvanometrische Messung ausgeführt, wobei die eine Löthstelle der Thermokette mit dem Luftthermometer zusammen mit fester Kohlensäure, die andere mit schmelzendem Eis umgeben war. Die feste Kohlensäure wurde in einem weiten Glasrohre um das Thermometergefäss und die durch ein dünnes Glasröhrchen vor der unmittelbaren Berührung mit der Kohlensäure geschützte Löthstelle der Kette zusammengestampft. Das weite Glasrohr war durch Baumwolle von einem dasselbe umgebenden Glascylinder getrennt, und dieser stand in einem Kübel mit Kochsalz-Eismischung. Auf die ganze mit einer Kautschukmembran bedeckte Vorrichtung wurde noch Kochsalz-Eismischung aufgehäuft. So gelang es, die Temperatur des Thermometers durch mehr als eine Stunde constant zu erhalten.

Der Versuch ergab:

Thermometer in schmelzendem Eis

$\mathfrak{T} = 273^0$	$\sum v = 1{,}713$ ccm
$V_{\mathfrak{T}} = 24{,}726$ ccm	$\mathfrak{t} = 284{,}8^0$
$\mathfrak{P} = 730{,}50$ mm	

Daraus berechnet sich für dieses Thermometer und dieselbe Luftmasse die Constante:

$$\frac{V_{\mathfrak{T}}}{\mathfrak{T}} + \sum \frac{v}{\mathfrak{t}} = 0{,}96587.$$

Thermometer in fester Kohlensäure

$V_T = V_{\mathfrak{T}}\,(1 - 3\,A) = 24{,}682$ ccm.

$v_1 = 1{,}5393$	$t_1 = 284{,}9^0$	$t_1 = 285{,}0^0$
$v_2 = 0{,}1256$	$t_2 = 282{,}9$	$t_2 = 282{,}5$
$v_3 = 0{,}0457$	$t_3 = 253{,}0$	$t_3 = 253{,}0$
	$P = 528{,}4$ mm	$P = 528{,}7$ mm
	$\sum \frac{v}{t} = 0{,}00603$	$\sum \frac{v}{t} = 0{,}00603$.

Somit nach Formel (1):

$T = 193{,}60^0$ oder $-79{,}40^0$ C.	$T = 193{,}7^0$ oder $-79{,}3^0$ C.
Barometerstand:	
742,35 mm	743,12 mm [1])
	$\operatorname{tg} \alpha = 0{,}10250$

Wie schon in der Anmerkung auf p. 588 angegeben wurde, hatte Regnault $T = -78{,}2^0$ C. für einen Atmosphärendruck von 775 mm gefunden.

Zur Bestimmung der Tangente des Ablenkungswinkels für eine näher an 0^0 C. liegende Temperatur wurde der eine Pol der Thermokette mit einem Quecksilberthermometer zusammen, umgeben von einem unten geschlossenen und mit Baumwolle verstopften Glasrohr, in ein grosses mit Kochsalz-Eismischung beschicktes Gefäss gebracht. Dabei wurde beobachtet:

$$T_1 = -20{,}05^0 \text{ C. } \operatorname{tg} \alpha = 0{,}025\,722.$$

Aus der für die feste Kohlensäure beobachteten Tem-

1) Der Barometerstand war bei diesen Messungen nur um ca. 10 mm höher, als bei der Bestimmung von A. Ist aber dieser Druckunterschied schon von geringem Einfluss auf die Temperatur der Kohlensäure, so ist der Einfluss dieses Temperaturunterschiedes auf die Verkürzung des Glasstabes geradezu verschwindend.

peratur und den für diese und die Temperatur der Kochsalz-Eismischung gefundenen Tangenten berechnet sich für die letztere:

$$T_1 = -79,35 \frac{0,025\,722}{0,10250} = -19,91^0 \text{ C};$$

umgekehrt für die feste Kohlensäure:

$$T = -20,05 \frac{0,10250}{0,025\,722} = -79,90^0 \text{ C}.$$

und ferner für:

$t_2 - t_1$	tg α	$\frac{\text{tg}\,\alpha}{t_2 - t_1}$
79,35° C.	0,102 50	$1,2917 . 10^{-3}$ [1])
20,05 „	0,025 722	$1,2829 . 10^{-3}$

Würde man nun die letzte Zahl zur Berechnung der Temperatur der festen Kohlensäure benutzen, so würde man dieselbe um 0,55° C. zu tief finden, — ein Fehler, welcher die Bestimmung der specifischen Wärme nicht mehr beeinflusst, als die sonstigen unvermeidlichen Beobachtungsfehler.[2])

Die Aichung des Galvanometers und zugleich die der Thermokette wurde häufig gelegentlich der Bestimmung der specifischen Wärme bei niederen Temperaturen von etwa -20^0 C. wiederholt, indem man in das in der Kältemischung befindliche, die Substanz enthaltende Glasrohr zugleich ein Thermometer und den einen Pol der Thermokette brachte; die beobachteten Aenderungen waren jedoch, solange an der Thermokette keine Veränderungen vorgenommen wurden, sehr geringe, wie folgende Beispiele zeigen:

	Tangente für 1° C.
6. Juni 1884	$1,2634 . 10^{-3}$
7. „ „	$1,2522 . 10^{-3}$
8. „ „	$1,2665 . 10^{-3}$

1) Diese Zahlen sind nicht vergleichbar mit den eingangs gefundenen, weil inzwischen an der Thermokette eine Reparatur vorgenommen werden musste.

2) Vollständige Proportionalität zwischen Stromstärke und Temperaturdifferenz konnte wahrscheinlich aus dem Grunde nicht erzielt werden, weil der Widerstand in dem verfügbaren Galvanometer zu klein war, um den Einfluss der durch die starke Abkühlung bedingten Widerstandsänderung in dem zur Löthstelle führenden Drahtbündel verschwinden zu machen. — Vgl. v. Wroblewski, Wied. Ann. **26**. p. 27. 1885.

Nach einer neuerdings an der Thermokette vorgenommenen Reparatur:

	Tangente für 1° C.
30. Juni 1884	$1{,}1176 \cdot 10^{-3}$
2. Juli „	$1{,}1114 \cdot 10^{-3}$
4. „ „	$1{,}1122 \cdot 10^{-3}$

Calorimetrische Messungen.

Die Wärmemessungen wurden sämmtlich mit dem Bunsen'schen Eiscalorimeter ausgeführt, und zwar benutzte man im wesentlichen die von Than, sowie von Schuller und Wartha angegebene Anordnung. Das Calorimeter befand sich in einem cylinderförmigen, mit destillirtem Wasser gefüllten Blechgefässe, an dessen innerer Wandung ein Eiscylinder gebildet war. Das Blechgefäss seinerseits stand in einem geräumigen mit Filz überzogenen und am Boden mit einem etwas nach aufwärts gebogenen Abflussrohr versehenen Kübel, welcher mit reinem Eis angefüllt wurde. Auf diese Weise wurde ein so regelmässiges Einsaugen, beziehungsweise Austreten des Quecksilbers erzielt, dass die Differenzen der vor und nach dem Wärmeausgleiche in halben Stunden eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermengen höchstens 1,5 mg betrugen.

Das Eis in dem Kübel wurde täglich einige Stunden vor Beginn der Beobachtungen zusammengestossen und das fehlende durch Eis ersetzt, welches durch mehrere Stunden in Wasser gelegen hatte.

Die Menge des im Calorimeter abgeschmolzenen oder sich bildenden Eises wurde durch Wägung des eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Um die durch die spontane Eisschmelzung oder -bildung im Calorimeter bedingte Correctur zu ermitteln, wurden die Versuche in der Weise ausgeführt, dass $1^1/_2$ bis 2 Stunden, in Intervallen von $^1/_2$ Stunden, vor dem Einbringen der jeweiligen Substanz in das Calorimeter mit den Wägungen begonnen wurde. Ebenso wurden die Wägungen noch eine Stunde lang, nachdem die eingebrachte Substanz ihre Wärme abgegeben hatte, fortgesetzt und das Mittel der so erhaltenen Zahlen als Correctur in Rechnung gebracht. Zum Wärmeausgleich wurde das Calorimeter jedesmal eine Stunde lang sich selbst

überlassen. Für Temperaturen unter 0° C. wurde das Aufnahmegefäss mit Weingeist gefüllt.

Die Capillare des Calorimeters tauchte stets bis zu derselben Tiefe in ein kleines Quecksilbergefäss ein. Zu dem Ende wurde letzteres auf ein mittelst einer Schraube leicht verstellbares Tellerstativ gestellt und soweit gehoben oder gesenkt, bis die feine Spitze eines an der Capillare befestigten Eisenstiftes gerade die Oberfläche des Quecksilbers berührte.

Die zur Untersuchung kommenden Substanzen wurden stets zusammen mit dem einen Pole der Thermokette in einem etwa 20 cm langen Glasrohr, welches von einem zweiten fest mit ihm verbundenen Glasrohre umgeben war, auf die gewünschte constante Temperatur gebracht. Um dieser Vorrichtung gleichmässig eine Temperatur von ca. — 21° C. zu ertheilen, wurde sie in ein mit Weingeist gefülltes, in der Kältemischung befindliches Glasrohr eingesenkt und mit Kältemischung bedeckt. Zum Zwecke der Abkühlung der Substanz mit fester Kohlensäure wurden diese Röhren mit der Substanz und dem Pole der Thermokette zunächst durch einige Zeit in die Kochsalz-Eismischung gesteckt, sodann in dem schon p. 590 beschriebenen durch die Kältemischung vor zu rascher Wärmezufuhr geschützten Apparat mit fester Kohlensäure umgeben und endlich mit der Kältemischung mindestens 10 cm hoch bedeckt, um auch die Zuleitung der Wärme durch den Strang der Thermokette möglichst zu vermindern. Nach einer Stunde etwa wurde das Galvanometer von fünf zu fünf Minuten beobachtet und erst, wenn dieses durch 20 bis 30 Minuten eine constante Temperatur anzeigte, wurde die Substanz in das Calorimeter geworfen.

Die so erzielte Temperatur war zumeist einige Grade höher, als die der festen Kohlensäure selbst, weil wir bei diesen Versuchen nicht über eine so grosse Menge fester Kohlensäure verfügen konnten, um auch den zur Löthstelle führenden Drahtstrang ausserhalb der Glasröhre mit derselben zu umgeben und so die Wärmezufuhr von aussen ganz zu verhindern.

Constante Temparaturen von ca. 33° C. stellte man mit Aetherdampf in der Weise her, dass der aus dem Thermo-

staten austretende Dampf condensirt und immer wieder in den Kochapparat zurückgeführt wurde.

Der Kübel mit der Kältemischung, beziehungsweise der Erwärmungsapparat für die Versuche oberhalb des Schmelzpunktes des Eises befand sich in unmittelbarer Nähe des Calorimeters, sodass die Einführung der Substanz zwei, höchstens drei Stunden in Anspruch nahm. Ein merklicher Wärmeverlust war dabei um so weniger zu fürchten, als das die Substanz enthaltende Rohr durch die es umgebende, abgeschlossene Luftschicht vor rascher Wärmezufuhr, beziehungsweise Wärmeabgabe geschützt war.

Den Logarithmus der Anzahl der abgegebenen, beziehungsweise aufgenommenen Wärmeeinheiten erhält man durch Addition von: 1,812 199

zu dem Logarithmus der in Grammen ausgedrückten, beziehungsweise eingesaugten oder ausgetretenen Quecksilbermenge.

In den nachfolgenden Tabellen bezeichnet:

P das Gewicht der Substanz;

T die auf galvanometrischem Wege ermittelte Temperatur.

$\pm H$ die ausgetretene, beziehungsweise eingesaugte Quecksilbermenge.

$\pm h$ die infolge der spontanen Eisbildung oder Schmelzung im Calorimeter während 30 Minuten ausgetretene oder eingesaugte Quecksilbermenge;

$\pm J$ die corrigirte Quecksilbermenge;

C die aus *J* berechnete Menge der Wärmeeinheiten;

W die für ein Gramm und 1° C. berechnete Wärmemenge.

Reines Antimon.

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W*	Mittel
11,4442	+33,23° C.	−0,3046	−0,0069	−0,2908	18,871	0,0496	0,0495
11,4442	+33,74	−0,3063	−0,0084	−0,2937	19,059	0,0494	
11,4464	−21,19	+0,1538	−0,0144	+0,1825	11,843	0,0488	0,0486
11,4450	−21,47	+0,1528	−0,0131	+0,1789	11,61	0,0484	
11,4448	−75,86	+0,6323	−0,0134	+0,6590	42,765	0,0493	0,0496
11,4452	−76,58	+0,6501	−0,0119	+0,6740	43,738	0,0499	

Aus den Zahlen der letzten Columne ist die mittlere specifische Wärme zwischen der Temperatur der festen Kohlensäure und derjenigen der Kältemischung (Temperatur und Wärmemenge positiv gesetzt) berechnet nach der Formel:

$$\gamma = \frac{W_2 T_2 - W_1 T_1}{T_2 - T_1},$$

worin W_2 die specifische Wärme zwischen 0° und der Temperatur der Kohlensäure T_2, W_1 die specifische Wärme zwischen 0° und der Temperatur der Kältemischung T_1 bedeutet.

Somit ergibt sich die specifische Wärme des reinen Antimons zwischen:

+ 33	und	0°	0,0495
0	„	– 21	0,0486
– 21	„	– 76	0,0499

Der erstere Werth ist in vollkommener Uebereinstimmung mit der von Bunsen angegebenen Zahl, während Kopp und Regnault die specifische Wärme des Antimons bekanntlich etwas höher, nämlich zu:

0,0520, beziehungsweise 0,0508

bestimmt haben.

Nimmt man für das Atomgewicht des Antimons rund den Werth: 121

an, so berechnet sich die Atomwärme des Antimons zu:

5,99	zwischen	+ 33	und	0° C.
5,88	„	0	„	– 21
6,04	„	– 21	„	– 76

Bemerkenswerth ist die Erscheinung, welche wir auch bei den alsbald zu besprechenden Versuchen mit Chlor- und Bromantimon beobachtet haben, dass die specifische Wärme bei sehr tiefen Temperaturen eine Steigerung erfährt, welche kaum auf Beobachtungsfehler zurückzuführen sein dürfte.

Antimontrichlorid.

Das reine Antimonchlorid wurde in ein gewogenes Röhrchen überdestillirt, welches durch einen Glasstöpsel dicht verschlossen werden konnte. Nachdem die Versuche mit dem gefüllten Röhrchen beendet waren, wurde dasselbe entleert, sorgfältig gereinigt und die von demselben herrührende Wärmeaufnahme, beziehungsweise Abgabe bestimmt.

Versuche im Aetherdampf.

P	T	H	h	J	C
		Röhrchen + Antimonchlorid			
15,3937	+33,43° C.	−1,1749	−0,0082	−1,1588	75,198
15,3937	+33,33	−1,1451	−0,0093	−1,1451	74,31
		leeres Röhrchen			
7,7936	+33,51	−0,7449	−0,0091	−0,7268	47,164
7,7936	+33,58	−0,7409	−0,0080	−0,7249	47,042

Berechnet man die abgegebene Wärmemenge für die Temperatur von 33,43° C., so erhält man:

	C I	C II
Röhrchen + Antimon . .	75,189	74,533
leeres Röhrchen	47,051	46,832

Dem leeren Röhrchen entspricht also im Mittel der beiden Versuche eine Wärmeabgabe von:

46,942 Cal.,

mithin beträgt die von den 7,6001 g Antimonchlorid abgegebene Wärmemenge:

28,256, resp. 27,591 Cal.,

und endlich die einem Gramm der Substanz und 1° C. entsprechende Wärmeabgabe:

0,111, resp. 0,109,

also im Mittel: 0,110.

Versuche in der Kältemischung.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
		Röhrchen + Antimonchlorid					
17,5314	−21,62° C.	+0,7614	−0,0119	+0,7852	50,954		
17,5314	−21,29	+0,7484	−0,0120	+0,7724	50,124		
		leeres Röhrchen					
8,9293	−21,61	+0,4716	−0,0122	+0,4960	32,187		
8,9293	−21,34	+0,4693	−0,0117	+0,4926	31,966		
		Antimonchlorid					
8,6021	−21,62	—	—	—	18,659	0,1003	0,100
8,6021	−21,62	—	—	—	18,606	0,1000	

Die unter *C* und *W* für das reine Antimonchlorid angeführten Zahlen sind ganz in der soeben besprochenen Weise berechnet worden.

Versuche in fester Kohlensäure.

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W*	Mittel
		Röhrchen + Antimonchlorid					
a) 15,3936	−76,26° C.	+2,3380	−0,0106	+2,2591	153,09		
b) 17,5314	−78,13	+2,7176	−0,0119	+2,7414	177,89		
		leeres Röhrchen					
a) 7,7904	−71,97	+1,3302	−0,0096	+1,3494	87,566		
b) 8,9293	−77,22	+1,6716	−0,0106	+1,6928	109,86		
		Antimonchlorid					
a) 7,6032	−76,26	—	—	—	60,30	0,104	0,102
b) 8,6021	−78,13	—	—	—	66,74	0,0993	

Die Versuche a) und b) sind mit zwei verschiedenen Röhren und Füllungen ausgeführt worden.

Gemäss diesen Beobachtungen beträgt die specifische Wärme des Antimonchlorides zwischen:

+ 33	und	0° C.	0,110
0	„	− 21	0,100
− 21	„	− 77	0,102

Aus diesen Zahlen ergeben sich für die Atomwärme des Chlors, das Atomgewicht des Antimons zu 121 angenommen, die Werthe:

zwischen	+ 33 und	0° C.	6,345
„	0 „	− 21	5,62
„	− 21 „	− 77	5,72

Der erstere Werth ist etwas höher, als der gewöhnlich angenommene: 5,95,
welcher bekanntlich aus den Regnault'schen Daten über die specifische Wärme des Chlorbleies, resp. des Bleies hergeleitet ist.

Antimontribromid.

Die Versuche mit dem Antimontribromid wurden ganz in derselben Weise angestellt, wie die soeben angeführten mit dem Antimonchlorid.

Im Aetherdampf.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
		Röhrchen + Antimontribromid					
19,0734	33,42° C.	−1,1512	−0,0091	−1,1330	73,53		
19,0734	33,50	−1,1557	−0,0075	−1,1407	73,853		
		leeres Röhrchen					
7,7936	33,51	−0,7449	−0,0091	−0,7267	47,164		
7,7936	33,58	−0,7409	−0,0080	−0,7249	47,042		
		Antimonbromid					
11,2789	+33,42	—	—	—	26,59	0,0707	0,0709
11,2798	+33,42	—	—	—	26,74	0,0711	

Versuche in der Kältemischung.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
		Röhrchen + Antimontribromid					
18,7138	−21,43° C.	+0,6102	−0,0104	+0,6310	40,947		
18,7138	−21,39	+0,6135	−0,0098	+0,6332	41,09		
		leeres Röhrchen					
8,7848	−21,42	+0,3806	−0,0106	+0,4018	26,074		
8,7848	−21,09	+0,3749	−0,0098	+0,3946	25,691		
		Antimontribromid					
11,3910	−21,43	—	—	—	14,863	0,0609	0,0613
11,3910	−21,43	—	—	—	15,063	0,0616	

Versuche in fester Kohlensäure.

P	T	H	h	J	C	W	Mittel
		Röhrchen + Antimontribromid					
18,7137	−79,89° C.	+2,2255	−0,0099	+2,2453	145,70		
18,7137	−78,22	+2,1792	−0,0082	+2,1955	142,47		
		leeres Röhrchen					
7,3227	−78,82	+1,3197	−0,0094	+1,3384	86,853		
		Antimontribromid					
11,3910	−79,89	—	—	—	57,66	0,0633	0,0633
11,3910	−79,89	—	—	—	57,48	0,0632	

Diesen Beobachtungen gemäss beträgt die specifische Wärme des Antimontribromides:

zwischen	+ 33	und	0° C.	0,0709
„	0	„	− 21	0,0613
„	− 21	„	− 80	0,0640

Für die Atomwärme des Broms berechnen sich, unter Zugrundelegung der oben angeführten Werthe für die Atomwärme des Antimons, die Zahlen:

zwischen	+ 33	und	0° C.	6,52
„	0	„	− 21	5,40
„	− 21	„	− 80	5,67

Es stimmen diese Werthe in vollkommen befriedigender Weise mit den oben angeführten Werthen für die Atomwärme des Chlors überein, sodass die vielfachen Analogien zwischen den beiden Halogenelementen sich auch in dieser Beziehung ausprägen.

Ferner ist der von uns für die Atomwärme des Broms gefundene Werth vollkommen identisch mit dem aus den Regnault'schen Daten über die specifische Wärme des Bleibromides, resp. des Bleies berechneten.

Explosives Antimon.

Bekanntlich scheiden sich bei der Electrolyse von Antimontrichlorid und Antimontribromid an der Kathode eigenthümliche Verbindungen des Antimons mit dem ursprünglichen Electrolyten aus, welche man gemeinhin explosives Antimon nennt. Diese Verbindungen sind von nicht ganz constanter Zusammensetzung: die Menge des von dem Antimon aufgenommenen Chlorides oder Bromides wechselt mit der Concentration der der Electrolyse unterworfenen Lösung.

Zu den folgenden Messungen wurden durch Electrolyse um Platindraht gebildete Stangen verwendet, und zwar:

a) Stangen, welche aus Lösungen von 22 Gewichtstheilen $SbCl_3$, 11 Theilen HCl und 67 Theilen H_2O ausgeschieden waren. Sie bestanden aus 94 Proc. Sb und 6 Proc. $SbCl_3$ mit Spuren von HCl und H_2O.

b) Eine Stange, ausgeschieden aus einer Lösung von $SbBr_3$ und wässerigem HBr. Sie enthielt nach einer von Hrn. Popper ausgeführten Bestimmung 89 Procent metallisches Antimon.

Da der Platindraht nicht entfernt werden kann, ohne die Stange zu zerbrechen, so musste der auf denselben entfallende Antheil der abgegebenen Wärme von der gesammten Wärme in Abzug gebracht werden. Die mittlere specifische Wärme des Platins wurde nach der von Violle[1]) aufgestellten Formel:

1) Violle, Fortschritte der Physik. **33.** p. 778. 1877.

$$C_t = 0{,}0317 + 0{,}000\,006\,t$$

berechnet, und zwar für die Temperaturen zwischen:

+33 und	0° C.	mit	0,0319
0 „	−20	„	0,0316
0 „	−75	„	0,0313

Explosives Antimon aus Antimontrichlorid.

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W*	Mittel
		In Aetherdampf (Pebal, Juni 1883).					
		A. Explos. Antimon + Röhrchen.					
5,8740 Sb 0.2525 Pt	+33,65	−1,8640	−0,0013	1,8615	—	—	
„	„	−1,8530	−0,0085	1,8360	—	—	
„	„	−1,8570	−0,0067	1,8435	—	—	
			a Mittel	1,8470	—	—	
			Leeres Röhrchen				
	„	−1,6850	−0,0078	1,6693	—	—	
	„	−1,6922	−0,0081	1,6759	—	—	
			b Mittel	1,6726	Sb + Pt Pt		
			a − *b*	0,1746	11,33 −0,27	0,0559	
		B. Explos. Antimon + Röhrchen.					
5,8770 Sb 0,2175 Pt	+33,90	−1,8785	−0,0142	1,8501	—		
„	„	−1,8642	−0,0060	1,8522	—		
			a Mittel	1,8511	—		0,05585
			Leeres Röhrchen				
	„	−1,6873	−0,0041	1,6790	—		
	„	−1,6860	−0,0056	1,6747	—		
	„	−1,7146	−0,0198	1,6750	—		
			b Mittel	1,6762	—		
			a − *b*	0,1749	11,35 −0,23	0,0558	
		In der Kältemischung. (Pebal, Februar 1883).					
		C. Explos. Antimon.					
7,4800 Sb 0,9146 Pt	−21,2	+0,2090	+0,0366	0,1358	8,812—0,610	0,0517	
„	−20,4	+0,2370	+0,0533	0,1303	8,397—0,590	0,0512	0,0516
„	−21,3	+0,2260	+0,0495	0,1370	8,890—0,616	0,0519	
		D. Explos. Antimon.					
3,6960 Sb 0,1595 Pt	−20,84	−0,0033	−0,0331	0,0629	4,082—0,105	0,0516	0,0516
		In fester Kohlensäure.					
„	−75,17	+0,1684	−0,0346	0,2375	15,412—0,375	0,0539	0,0540
„	−75,10	+0,1607	−0,0381	0,2369	15,373—0,374	0,0540	

Die specifische Wärme des explosiven Antimons ist demnach:

zwischen	+33	und	0° C.	0,0559
„	0	„	−21	0,0516
„	−21	„	−75	0,0540

In der vorstehenden Tabelle gibt unter *P* die mit Sb bezeichnete Zahl das Gewicht des explosiven Antimons; die mit Pt bezeichnete das Gewicht des eingeschlossenen Platindrahtes an; ebenso gibt unter *C* die mit Sb + Pt überschriebene Zahl die Totalmenge der abgegebenen, resp. aufgenommenen Wärme, die mit Pt überschriebene die von dem Platin allein herrührende Wärme an.

Die Angaben unter *A*, *B* und *C* sind Messungen entnommen, welche der eine von uns im Jahre vorher ausgeführt hatte. Die Stangen *A* und *B* sind gleichzeitig durch denselben Strom in getrennten Zellen abgeschieden worden.[1])

Wenn nun auch hier die Bestandtheile des explosiven Antimons (metallisches Antimon und Chlorantimon) mit ihren specifischen Wärmen in die Verbindung eintreten, so muss:

$$W_3 = \frac{W_1 a + W_2 b}{100}$$

sein, wenn:

W_1 die specifische Wärme des Antimons,
W_2 „ „ „ „ Chlorantimons,
W_3 „ „ „ „ explosiven Antimons,
a den Procentgehalt des explosiven Antimons an metallischem Antimon,
b den Procentgehalt des explosiven Antimons an Chlorantimon bezeichnet.

Diese Voraussetzung trifft allerdings nicht vollkommen zu, wie ein Vergleich der berechneten und der direct gefundenen Zahlen ergibt:

1) Die während einer ganzen Reihe von Versuchen vollkommen constante Temperatur von z. B. 33,65° C. im Thermostaten wurde durch eine einfache Vorrichtung zur Regulirung des Druckes für den Aetherdampf erzielt.

Specifische Wärme.

	berechnet	gefunden
+33 bis 0°	0,0531	0,0559
0 „ −21°	0,0506	0,0516
−21 „ −75	0,0530	0,0540

und zwar sind die gefundenen Werthe ausnahmslos grösser, als die berechneten. Diese Erscheinung erklärt sich jedoch dadurch, dass das explosive Antimon stets geringe Mengen von Wasser enthält, dessen sehr grosse specifische Wärme eine Steigerung der specifischen Wärme des explosiven Antimons zur Folge haben muss. Der Beweis, dass Antimon und Chlorantimon sich zu explosivem Antimon vereinigen oder aus letzterem entstehen, ohne dass die betreffenden specifischen Wärmen eine Aenderung erfahren, lässt sich aber leicht exact führen, wenn man die specifische Wärme vor und nach der Zersetzung misst, wobei selbstverständlich Sorge getragen werden muss, dass bei der Explosion von den Zersetzungsproducten nichts verloren geht. Zu dem Zweck wurden Stangen von der angegebenen Zusammensetzung, durch federnde Platinspiralen fixirt, in Glasröhrchen dicht eingeschlossen und durch Erhitzen der Röhrchen zur Explosion gebracht. Die damit angestellten Versuche ergaben folgende Zahlen.

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W* nach der Zersetzung	W_0 vor der Zersetzung
		Im Aetherdampf. Röhrchen + Substanz.					
3,6961 Sb 0,1595 Pt	+34,85° C.	−0,8594	−0,0375	−0,7845	50,909		
		leeres Röhrchen.					
	+34,85	−0,7427	−0,0353	−0,6721	43,615		
	+34,85	—	—	—	7,294		
					−0,177 für Pt	0,0553	0,0559
		In der Kältemischung. Röhrchen + Substanz.					
4,4147 Sb 0,1329 Pt	−21,04° C.	+0,4304	−0,0337	+0,4978	32,304		
		leeres Röhrchen.					
	−20,64	+0,3456	−0,0342	+0,4160	26,865		
	−20,64	—	—	—	4,824		
					−0,087 für Pt	0,0520	0,0516

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W* nach der Zersetzung	W_0 vor der Zersetzung
		In fester Kohlensäure. Röhrchen + Substanz.					
4,4147 Sb 0,1329 Pt	−76,80° C.	+1,6841	−0,0335	+1,7510	113,62		
		leeres Röhrchen.					
	−75,85	+1,3741	−0,0364	+1,4469	93,89		
	−76,80	—	—	—	18,550		
					−0,319 für Pt	0,0538	0,0540

Explosives Antimon aus Antimontribromid.

P	*T*	*H*	*h*	*J*	*C*	*W*	Mittel
		Im Aetherdampf.					
5,1798 Sb 0,2606 Pt	+33,51° C.	−0,1775	−0,0078	−0,1620	10,513 −0,275	0,0589	0,0588
	+33,90	−0,1776	−0,0075	−0,1627	10,558 −0,276	0,0586	
		In der Kältemischung.					
5,1825 Sb 0,2606 Pt	−21,02° C.	+0,0805	−0,0107	+0,1019	6,613 −0,173	0,0563	0,0565
5,1818 Sb 0,2606 Pt	−20,08	+0,0749	−0,0111	+0,0980	6,360 −0,165	0,0567	
		In fester Kohlensäure.					
5,1809 Sb 0,2606 Pt	−71,08° C.	+0,3471	−0,0106	+0,3683	23,901 −0,579	0,0603	0,0603
5,1806 Sb 0,2606 Pt	−71,54	+0,3497	−0,0103	+0,3702	24,023 −0,591	0,0602	

Daraus folgen für die specifische Wärme des explosiven Antimons die Werthe:

zwischen	+33	und	0° C.	0,0588
„	0	„	−21	0,0565
„	−21	„	−71	0,0619

Eine Untersuchung dieser Modification des explosiven Antimons auf die Unveränderlichkeit der specifischen Wärmen seiner Bestandtheile schien uns nach den Erfahrungen mit der ersteren Modification überflüssig.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen Zahlen zusammengestellt.

Temp.-Intervalle[1])	Metallisches Antimon		Antimon-trichlorid	Chlor	Antimon-tribromid	Brom
	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.	Sp. W.	At. W.
+33°; 0°	0,0495	5,99	0,110	6,34	0,0709	6,52
0°; −20°	0,0486	5,88	0,100	5,62	0,0613	5,40
−20°; −75°	0,0499	6,04	0,102	5,72	0,0640	5,67

Explosives Antimon.

Temperaturintervalle	Aus $SbCl_3$		Aus $SbBr_3$
	vor der Zersetzung	nach der Zersetzung	
	Sp. W.	Sp. W.	Sp. W.
+33°; 0°	0,0559	0,0553	0,0588
0°; −20°	0,0516	0,0520	0,0565
−20°; −75°	0,0540	0,0538	0,0603

Aus dieser Untersuchung ergibt sich:

1. Die Temperatur der an der Luft verdampfenden festen Kohlensäure wurde für einen Atmosphärendruck von 743 mm zu — 79,35° C. gefunden. Vergleicht man diese Temperatur mit der von Regnault für einen Druck von 775 mm mit — 78,2° C. bestimmten, so ergibt sich für eine Druckverminderung um 32 mm eine Temperaturerniedrigung von ca. 1° C.

2. Die für die specifische Wärme des Antimons und der untersuchten Antimonverbindungen gefundenen Zahlen deuten auf eine Zunahme der specifischen Wärme dieser Körper bei sehr niederen Temperaturen. Zur Bestätigung dieses bemerkenswerthen Ergebnisses wäre eine Ausdehnung solcher Versuche auf noch beträchtlich tiefere Temperaturen sehr wünschenswerth.

3. Die aus der specifischen Wärme der untersuchten Antimonverbindungen berechneten Atomwärmen des Chlors und des Broms sind bei derselben Temperatur fast gleich, und ändern sich mit der Temperatur in nahezu gleicher Weise.

4. Die Antimonatome ändern ihre Capacität nicht, wenn sie aus ihrer Verbindung mit Chlorantimon im explosiven Antimon austreten und sich zu metallischem Antimon vereinigen.

Universitäts-Laboratorium Graz, im Januar 1886.

1) Die Temperaturintervalle sind hier in runder Zahl angegeben.

VI. *Ueber die Dissociation des Untersalpetersäuredampfes; von Ed. und Lad. Natanson.*

II. Abhandlung.[1])

(Hierzu Taf. V Fig. 6 u. 7.)

Um die Gesetze, die den Zusammenhang des Dissociationszustandes mit der Temperatur und dem Drucke in Gaskörpern regeln, zu erforschen, haben wir Dichtebeobachtungen am Untersalpetersäuredampf angestellt, welche sich von — 12 bis + 151° C. und von 20 bis 700 mm Druck erstrecken.

Die bisherigen experimentellen Untersuchungen haben sich innerhalb zu enger Grenzen bewegt, als dass man sichere Schlüsse aus denselben hätte ziehen können.

I.

Wir haben in der ersten Abhandlung eine Methode zur Bestimmung der Dampfdichte der Untersalpetersäure angegeben. Indessen haften dieser Methode zwei Mängel an: in die Rechnung tritt das Volumen solcher Apparate ein, die nur indirect zu calibriren sind, ferner aber kommt der untersuchte Dampf mit gefetteten Hähnen in Berührung, wodurch Verdichtung und Zersetzung stattfinden können. Infolge dieser Uebelstände haben wir unser früheres Verfahren verlassen, und indem wir, zum Wägungsprincip greifend, auf die Methoden von Dumas und Bunsen dieselbe Idee anwendeten, die unserer Modificirung des Pfaundler-V. Meyer'schen Verfahrens zu Grunde lag, sind wir auf eine Methode geführt worden, die, wie wir glauben, sehr genaue Resultate zu liefern vermag, wenn sie auch nicht leicht ausführbar ist.

1. Der Hauptheil unseres Apparates ist der eiförmige Ballon *A*, Fig. 6, von 650 bis 700 ccm Inhalt; Röhrchen von 1 mm innerem Durchmesser und ca. 1,5 mm Wandstärke sind an seinen Enden angeschmolzen. Folgende Manipulationen gehören nun zu einer Dampfdichtebestimmung. Vermittelst der

1) E. u. L. Natanson, Wied. Ann. **24.** p. 454. 1885.

Vorrichtung *B* wird der Ballon *A* mit Dampf gefüllt, der Druck in seinem Inneren am Manometer *M* gemessen; die Temperatur des Oelbades *D* wird bestimmt, der Ballon *A* von den übrigen Theilen abgesondert und das Gewicht der in vorstehender Weise abgeschlossenen Dampfmenge ermittelt.

Im Oelbade *D* wird der zu erwärmende Ballon *A* befestigt; zwei Thermometer *t* und *t'*, das spiralförmige Gefäss eines Luftthermostates *a b c* und eine Rührvorrichtung *e d* finden ausserdem in demselben Platz.[1]) Am Ballon *A* ist das untere Röhrchen verschlossen, das obere geht durch einen Schliff *α* in eine Kundt'sche Glasfeder *f* über, zu dem Apparate *B* führend; *g* ist der in Fig. II, Taf. VIII, Bd. 24 abgebildete „Sprenghahn". Der Apparat *B* wird durch den Zweiweghahn *h* mit einer Quecksilberpumpe *P* und durch die 5 mm weite und 1 m hohe Röhre *hi* mit dem Quecksilbermanometer *M* verbunden, das aus 25 mm weiten Röhren zusammengesetzt war; in der Zeichnung ist der bewegliche Quecksilberbehälter des Manometers fortgelassen. Mit der Pumpe ist noch ein mit Hahn und Schliff versehener Ballon *C* in Verbindung gesetzt, der bestimmt ist bei Wägungen als Tara zu dienen. Man suchte ihn dem Ballon *A* möglichst gleich zu verfertigen, und durch Anblasen einer kleinen Kugel auf seinem Halse machten wir sein Volumen sehr nahe gleich demjenigen von *A*.

2. Bei den Versuchen verfuhren wir folgendermassen. In dem Sprenghahne *g* wurde eine kleine Pipette mit der flüssigen Untersalpetersäure aufgehängt; durch wiederholtes Pumpen und Durchleiten wurde der Apparat mit getrockneter Luft gefüllt und im gesammten Systeme (*M*, *B*, *A*, *C*) durch hinlänglich lang andauerndes Pumpen ein möglichst vollkommenes Vacuum erzeugt. Der entleerte Ballon *C* wurde nun geschlossen; mittelst des Hahnes *h* der Theil *hgfA* von den übrigen abgesperrt und der Sprenghahn ins Spiel gesetzt. Als aus der zersprengten Pipette die Flüssigkeit verdampft und *hgfA* erfüllt hatte, wurde mit der Erwärmung

1) In einigen Versuchen diente Wasserdampf zur Erwärmung; statt des Bades wurde alsdann eine Kupferkugel in Anwendung gebracht.

angefangen und diese mindestens eine Stunde lang fortgesetzt, nachdem die erwünschte Temperatur mit Hülfe des Thermostaten erreicht war. Nur unbedeutende und jedenfalls langsam vor sich gehende Temperaturschwankungen durften während dieser Zeit im Oelbade eintreten.

Unterdessen liessen wir in das Manometer und das Rohr *hi* trockene Luft eintreten, bis ihr Druck demjenigen gleich wurde, den wir glaubten dem Dampfe in *hgfA* zuschreiben zu müssen. Eine annähernde Kenntniss der Capacität dieser Theile, sowie der aufgenommenen Substanzmenge gestattete, diesen Druck im voraus mit ausreichender Genauigkeit zu berechnen, wozu noch die Dichte des erwärmten und unerwärmten Dampfes annäherungsweise geschätzt werden musste.

Wenn sich in der Röhre *hi* Luft unter passendem Drucke befindet, andererseits aber die Thermometer eine Stunde lang ungeändert ihren Stand behalten, so öffnet man den Hahn *h* und setzt dadurch die Theile *Afgh* und *hiM* in Verbindung miteinander. Wenn nach Ablauf einer kurzen Zeit im Apparate das Gleichgewicht des Druckes sich hergestellt hatte [1]), las der eine von uns am Kathetometer den Manometerstand ab, und beobachtete denselben bis zur Beendigung des Versuches [2]), während der andere an der feinen Flamme einer Gebläselampe das Röhrchen des Ballons *A* augenblicklich abschmolz (und zwar so nahe wie möglich an den Tubulus des Bades, aus dem sie hervorragte), gleichzeitig aber die Thermometerangaben notirte. Der Barometerstand wurde unmittelbar vor und nach den Manometerablesungen gemessen.

Ist man mit diesen Manipulationen zu Ende, so bestimmt man das Gewicht der Dampfmenge, die im Ballon *A* ab-

1) Uebrigens sorgten wir dafür, dass bei der Ausgleichung der Druckdifferenz stets etwas Dampf in die Luft, nicht aber umgekehrt, übertrat.

2) In einzelnen Fällen waren kleine Schwankungen (von ca. 0,1 mm) wahrzunehmen. Die Interdiffusion von Dampf und Luft wurde jedoch sehr beträchtlich von dem druckübertragenden Apparate *B* verzögert, sowohl deswegen, weil *hi* ziemlich eng war, als auch weil der anfängliche Druck beider Gase nur wenig verschieden sein konnte.

geschlossen wurde. Um die allzugrosse Correction wegen Luftverdrängung zu beseitigen, verfuhren wir folgendermaassen. Man entfernt den Ballon aus dem Bade, reinigt die Oberfläche, schneidet seine beiden Röhrchen vorsichtig ein und bringt ihn auf die Wage. Auf der Gegenseite wird der entleerte Ballon *C* aufgehängt. Die vorhandene Differenz gleicht man erst mit Glasgewichten beinahe aus, und setzt auf die Wage nur kleine Bruchtheile derselben (z. B. von 1 mg herab) unter Zuhülfenahme des Reiters. Ist die Einstellung der Wage genau beobachtet, so öffnet man den Ballon *A*, indem man die eingeschnittenen Enden ohne Glasverlust beiderseits abbricht, entfernt daraus den Dampf, öffnet den Hahn in *C* und lässt in beide Kolben dieselbe Luft eintreten. Darauf vergleicht man abermals das Gewicht beider Ballons, jedoch geöffnet, wobei völlige Ausgleichung ihrer Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnisse abzuwarten ist.[1]) Das Gleichgewicht wird mit gewöhnlichen Gewichten erzielt. Mit dieser zweiten Wägung ist die Dampfdichtebestimmung vollendet.

3. Von grossem Einflusse auf die Richtigkeit der Resultate ist der Grad von Genauigkeit, mit der das Volumen des Ballons *A* ermittelt wird. Dazu wurde auf beide Röhrchen eine Marke aufgetragen, der Ballon mit Wasser von einer Marke zur anderen gefüllt und auf einer 0,01 g genau angebenden Wage gewogen. Zu den Versuchen dienten vier Ballons von folgender Grösse:

Volumen bei 0^0 C.[2])

	I. Ballon			III. Ballon	
A_1	. . . . .	$V_0 = 655,453$ ccm	A_3	. . . . . .	$V_0 = 655,060$ ccm
	II. Ballon			IV. Ballon	
A_2	a) 655,009 b) 654,995	$V_0 = 655,002$ „	A_4	a) 688,962 b) 688,990 c) 688,973	$V_0 = 688,975$ „

Das vom Dampfe eingenommene Volumen erhält man,

1) Bei dieser Wägung muss selbstverständlich die bei der ersten benutzte Glastara ungeändert behalten und die abgebrochenen Rohrenden *A* dem Ballon *A* hinzugefügt werden.

2) Zwischen den erwähnten Marken.

indem der Inhalt v_0 der Röhrchen, von den Marken an gerechnet, zu V_0 hinzugefügt wird. Die Röhrchen haben wir zu wiederholten Malen calibrirt, und ihre Länge von den Marken an in jedem Versuche notirt. Für eine Sorte ergab sich übereinstimmend als Volumen bei 0° C. eines 1 mm langen Rohrstückes 0,0012 ccm, für eine zweite 0,0009 ccm; die Kleinheit desselben im Verhältnisse zu V_0 lässt es als überflüssig erscheinen, die Länge der Röhrchen mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

Alle erforderlichen Daten sind nunmehr gegeben, um die Summe $V_0 + v_0$ zu berechnen; multiplicirt man sie noch mit dem Ausdehnungsbinom, so findet man das Volumen der Quantität Dampfes, die im Versuche überhaupt in Betracht gezogen wird.

Die Temperatur des Bades lasen wir an zwei, zuweilen an drei Thermometern ab. Sechs Thermometer, mit Scalen von verschiedenem Umfange, alle in 0,1° C. getheilt, wurden von uns gebraucht. Als Normalthermometer wurden Nr. 174 Fuess und Nr. 9312 Baudin angesehen, die ungefähr von 0° bis auf 100° C. gehen; sie wurden calibrirt und während der Versuche auf ihre fixe Punkte wiederholt der Prüfung unterworfen. Die übrigen wurden mit den Normalen verglichen. Ausserdem sind zwei, von 80° bis 180° C. laufende Thermometer mit einem Luftthermometer verglichen worden, und zwar bei 130,56° und 152,32° C., in der Nähe von Temperaturen, bei welchen sie zu Versuchen dienten. Da wir dabei den Ballon A_1 zur Thermometerkugel machten, und diese Controlbestimmung im Oelbade D ganz in der Weise ausführten, als wenn es sich um einen gewöhnlichen Versuch gehandelt hätte, so glauben wir voraussetzen zu dürfen, dass die Temperaturverhältnisse der Quecksilberthermometer in beiden Fällen, ferner der Luft im Thermometergefäss und des Dampfes im Ballon sich nur wenig unterscheiden konnten. Die Einrichtung, die wir für das Manometer dieses Luftthermometers getroffen haben, werden wir bei einer anderen Gelegenheit besprechen, das gleiche mag vom benutzten Thermostaten gelten, der sich vom üblichen Typus übrigens nur in Einzelheiten unterscheidet.

Als Taren dienten bei den Wägungen folgende drei Ballons C:

Volumen bei 0° C.

I. Ballon

C_1 (mit A_1 benutzt) $V_0 = 655{,}609$

II. u. III. Ballon

C_2 ($= C_3$); (mit A_2 u. A_3) $V_0 = 655{,}217$

IV. Ballon

C_4 (mit A_4) a) 688,8540, b) 688,8543 } $V_0 = 688{,}854$

4. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, in welcher Weise wir das Volumen, die Temperatur und den Druck berechneten, die dem Untersalpetersäuredampfe im Momente des Verschliessens zukamen. Um die ganze Art, in der unsere Versuche ausgeführt und berechnet wurden, klarzulegen, erübrigt es noch auseinander zu setzen, wie aus den bereits erwähnten Wägungen das Dampfgewicht gefunden werden kann.

Grössen, die sich auf den Dampfballon A und den Luftballon C beziehen, wollen wir resp. mit den Indices a und c bezeichnen, und zwar soll ihr Glasgewicht S_a und S_c, ihr äusseres Volumen W_a und W_c, ihr inneres V_a und V_c betragen. Die Dichte der Luft bei der ersten Wägung wollen wir ferner mit δ_1, die bei der zweiten mit δ_2, das gesuchte Dampfgewicht mit g bezeichnen; wir wollen für die benutzte Glastara ein wahres Gewicht S_τ und Volumen W_τ voraussetzen. Weiter soll x_1 das bei der ersten Wägung aufgelegte Gewicht, x_2 das bei der zweiten, W_{x_1} und W_{x_2} ihre Volumina bedeuten und s dem Längeverhältnisse der Wagebalken — Linker / Rechter — gleich sein. Die Wägungen werden alsdann durch die zwei Gleichungen ausgedrückt:

$$(1)\quad s(S_c - W_c\delta_1) = S_a - W_a\delta_1 + g + S_\tau - W_\tau\delta_1 \pm x_1 \mp W_{x_1}\delta_1,$$

$$(2)\quad s\big(S_c - (W_c - V_c)\delta_2\big) = S_a - (W_a - V_a)\delta_2 + S_\tau - W_\tau\delta_2 + x_2 - W_{x_2}\delta_2;$$

in der ersten entspricht das obere Zeichen bei $(x_1 - W_{x_1}\delta_1)$ dem Falle, wenn x_1 auf der rechten Seite, das untere, wenn es auf der linken gelegt wird. Aus den Gleichungen kann g ohne weiteres berechnet werden:

$$g = x_2 \mp x_1 + (\delta_2 - \delta_1)(s\,W_c - W_a - W_\tau) + (V_a - s\,V_c)\delta_2 - (W_{x_2}\delta_2 \mp W_{x_1}\delta_1),$$

woraus folgt, was von vornherein einzusehen war, dass $x_2 \mp x_1$ als Annäherung für g, die übrigen Glieder als Correctionen

angenommen werden können.[1]) Das erste Glied entsteht dadurch, dass die Dichte der Luft in der Regel zwischen beiden Wägungen sich ändert; indessen übt die Vernachlässigung desselben auf die vierte Decimale von g keinen Einfluss, wovon man sich durch einfache Rechnung überzeugen kann. Ferner darf man statt δ_1 und δ_2 durchweg den Mittelwerth 0,0012 gebrauchen, da er mit sehr kleinen Grössen multiplicirt wird, sodass sich für g ergibt:

$$g = x_2 \mp x_1 + \left[(V_a - s V_c) - \frac{x_2 \mp x_1}{\Delta} \right] 0{,}0012,$$

wo Δ das specifische Gewicht der Gewichtsstücke bezeichnet. Für unsere Wage haben wir s gleich 0,999 990 gefunden; die Gewichtsstücke waren auf ein Vergleichsgewicht bezogen, dessen absolute Grösse aus der Rechnung wegfällt und unbestimmt bleiben kann.

5. Das beschriebene Verfahren gestattet eine Quecksilber angreifende Substanz zu untersuchen, Druck und Temperatur in weiten Grenzen zu wechseln und das Eintreten des stationären Dissociationszustandes im Versuche abzuwarten. Es bringt die untersuchte Portion des Dampfes nur mit Glas in Berührung und lässt in den Messungen grosse Genauigkeit zu. Allein mit Stillschweigen ist nicht zu übergehen, dass die Bestimmung des Gewichtes g in feinen Manipulationen besteht, die Druckmessung ziemlich rasch ausgeführt und zur rechten Zeit vollendet sein muss, dass es endlich nach jedem Versuche nothwendig ist, das Röhrchen von neuem an dem Ballon anzuschmelzen.

II.

1. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse sämmtlicher Versuche verzeichnet, die wir ausgeführt haben; in derselben bedeuten: p den auf 0° C. reducirten Druck des Untersalpetersäuredampfes, t die Mitteltemperatur des Bades, d die Dampfdichte. Die vierte Columne enthält unter A die Werthe $\left(V_a - s V_c - (x_2 \mp x_1)/\Delta\right) 0{,}0012$.

1) Der Werth dieser Correctionsglieder beträgt in unseren Versuchen (siehe nächstfolgende Tabelle) im Maximum 0,00038 g, häufig nur Hundertelmilligramm.

Tabelle I.

Nr.	Ballon	$V_0 + v_0$	A	g	t	p	d
		ccm	g	g	°C.	mm	
17	A_4	689,088	$+0,0_3 10$	0,41790	−12,60	115,40	2,9470
13	A_3	655,188	$-0,0_4 7$	0,10509	0,00	37,96	2,4832
14	A_3	655,182	$-0,0_3 14$	0,25802	0,00	86,57	2,6737
12	A_3	655,238	$-0,0_3 21$	0,54226	0,00	172,48	2,8201
15	A_3	655,200	$-0,0_3 38$	0,81110	0,00	250,66	2,9028
48	A_1	655,574	$-0,0_3 12$	1,40565	18,02	491,60	2,7318
46	A_4	689,087	$-0,0_4 9$	1,53825	19,83	516,96	2,7213
49	A_1	655,580	$-0,0_3 20$	1,63290	16,16	556,50	2,7791
47	A_4	689,086	$-0,0_3 28$	1,93927	19,34	639,17	2,7702
28	A_4	689,114	$+0,0_3 30$	0,04426	49,70	26,80	1,6634
27	A_4	689,103	$+0,0_3 23$	0,16695	49,37	93,75	1,7918
26	A_4	689,099	$+0,0_3 15$	0,34366	49,68	182,69	1,8945
42	A_4	689,086	$+0,0_3 13$	0,50446	50,55	261,37	1,9491
43	A_4	689,101	$+0,0_3 15$	1,05440	50,12	497,75	2,1364
30	A_4	689,091	$+0,0_3 26$	0,07486	73,78	49,65	1,6311
41	A_4	689,079	$+0,0_3 24$	0,09814	74,15	64,75	1,6415
38	A_4	689,072	$+0,0_3 23$	0,10225	73,53	67,72	1,6323
34	A_4	689,097	$+0,0_3 23$	0,16493	73,72	107,47	1,6600
29	A_4	689,097	$+0,0_3 19$	0,25537	73,76	164,59	1,6784
31	A_4	689,082	$+0,0_4 7$	0,48477	74,06	302,04	1,7377
44	A_4	689,102	$-0,0_4 7$	0,84857	73,19	504,14	1,8178
45	A_4	689,092	$+0,0_3 12$	1,08761	73,45	633,27	1,8562
16	A_3	655,201	$-0,0_4 2$	0,01539	99,61	11,73	1,6030
7	A_3	655,264	$+0,0_4 4$	0,03047	99,91	23,22	1,6023
8	A_3	655,236	$0,0_5$	0,04586	99,90	34,80	1,6113
4	A_3	655,272	$+0,0_4 4$	0,07546	99,82	57,35	1,6084
5	A_3	655,259	$+0,0_4 1$	0,10531	99,84	79,57	1,6179
39	A_4	689,066	$+0,0_3 21$	0,12429	99,68	89,67	1,6107
50	A_1	655,612	$+0,0_3 10$	0,14364	99,60	108,65	1,6143
40	A_4	689,068	$+0,0_3 19$	0,16206	99,11	116,58	1,6129
33	A_4	689,097	$+0,0_3 21$	0,19731	100,12	142,29	1,6132
11	A_3	655,216	$-0,0_3 11$	0,26921	99,66	202,24	1,6266
1	A_2	655,211	$-0,0_3 19$	0,49945	100,19	371,27	1,6462
2	A_2	655,194	$-0,0_3 34$	0,70878	100,00	520,98	1,6640
10	A_3	655,250	$-0,0_4 7$	0,90831	99,38	658,31	1,6847
3	A_3	655,288	$-0,0_3 33$	0,92931	99,79	675,38	1,6818
6	A_3	655,278	$-0,0_4 6$	1,01406	99,94	732,51	1,6927
9	A_3	655,234	$+0,0_4 2$	0,07321	117,91	58,24	1,6106
21	A_4	689,098	$+0,0_3 28$	0,04575	130,60	35,99	1,5985
37	A_4	689,072	$+0,0_3 23$	0,08549	129,12	66,94	1,6001
18	A_4	689,103	$+0,0_3 27$	0,10027	129,87	78,73	1,5986
36	A_4	689,071	$+0,0_3 21$	0,13339	129,78	104,77	1,5978
22	A_4	689,097	$+0,0_3 22$	0,19358	130,04	152,46	1,5945
19	A_4	689,109	$+0,0_3 21$	0,21590	130,67	169,71	1,6000

(Fortsetzung der Tabelle I.)

Nr.	Ballon	$V_0 + v_0$	A	g	t	p	d
		ccm	g	g	°C.	mm	
35	A_4	689,075	$+0{,}0_3 13$	0,31648	129,52	247,86	1,6014
20	A_4	689,103	$+0{,}0_3 14$	0,37853	130,38	297,95	1,5967
32	A_4	689,110	$0{,}0_5$	0,70684	129,06	550,29	1,6091
23	A_4	689,097	$+0{,}0_3 24$	0,14194	151,58	117,98	1,5907
24	A_4	689,087	$+0{,}0_4 3$	0,57123	151,42	475,41	1,5882
25	A_4	689,112	$-0{,}0_4 5$	0,80303	151,32	666,22	1,5927

Unsere Versuche zerfallen, wie in dieser Tabelle angedeutet, in neun Gruppen, die wir mit *A, B, C, . . . J* bezeichnen wollen. In der Tab. II sind die entsprechenden Normaltemperaturen T angeführt, auf die wir die vorstehenden Dampfdichten reduciren, wie dies mit den vorigen Zahlen (bei 21° C.) geschehen ist.

Tabelle II.

T	Nr.	p	d_T
		mm	
A −12,60° C.	17	115,40	2,9470
B +0,00° C.	13	37,96	2,4832
	14	86,57	2,6737
	12	172,48	2,8201
	15	250,66	2,9028
C +21,00° C.	48	491,60	2,6838
	46	516,96	2,7025
	49	556,50	2,7120
	47	639,17	2,7459
D +49,70° C.	28	26,80	1,6634
	27	93,75	1,7883
	26	182,69	1,8942
	42	261,37	1,9629
	43	497,75	2,1441
E +73,70° C.	30	49,65	1,6315
	41	64,75	1,6428
	38	67,72	1,6319
	34	107,47	1,6601
	29	164,59	1,6787
	31	302,04	1,7403
	44	504,14	1,8126
	45	633,27	1,8534
F +99,80° C.	16	11,73	1,6029
	7	23,22	1,6024
	8	34,80	1,6114
	4	57,35	1,6084
	5	79,57	1,6179
	39	89,67	1,6107
	50	108,65	1,6142
	40	116,58	1,6121
	33	142,29	1,6136
	11	202,24	1,6263
	1	371,27	1,6472
	2	520,98	1,6647
	10	658,31	1,6817
	3	675,38	1,6818
	6	732,51	1,6933
G +117,91° C.	9	58,24	1,6106
H +129,90° C.	21	35,99	1,5987
	37	66,94	1,5997
	18	78,73	1,5986
	36	104,77	1,5978
	22	152,46	1,5946
	19	169,71	1,6003
	35	247,86	1,6012
	20	297,95	1,5970
	32	550,29	1,6084
J +151,40° C.	23	117,98	1,5907
	24	475,41	1,5882
	25	666,22	1,5927

Die isothermischen, für die Temperatur T geltenden Dichten sind in der Tab. II unter d_T gegeben.

2. Zunächst werden wir die Ergebnisse unserer Versuche mit den Resultaten der Dissociationstheorie vergleichen. Von theoretischer Seite wurde dieser Gegenstand bekanntlich von Gibbs[1]), Boltzmann[2]), van der Waals[3]), J. J. Thomson[4]) u. a. behandelt. Die Formeln, zu welchen diese Forscher gelangt sind, lassen sich in eine Gleichung:

(1) $$p = A\frac{d-\delta}{(2\delta - d)^2}$$

zusammenfassen; hierin bezeichnen: p den Druck, d die Dichte des Gases, δ und 2δ[5]) sind die theoretischen Grenzdichten, A ist als eine Function der Temperatur zu betrachten: $A = f(t)$. Was aber die Natur der Function f betrifft, so stehen einzelne Angaben darüber nicht im Einklange. Gibbs findet allgemein, mit van der Waals übereinstimmend:

$$A = Me^{-\frac{a}{t}}\, t^b,$$

wenn M, a, b Constante bedeuten, hält es jedoch für zulässig, b gleich Null zu setzen, sodass sich A auf $Me^{-a/t}$ reducirt. Boltzmann ertheilt dagegen der Constanten b den Werth 1, dem Coëfficienten A somit die Form $Me^{-a/t}t$, wo M und a neue Constanten sind.

Aus der Gl. (1) kann ohne weiteres unter Benutzung der von Gibbs angegebenen Werthe der Constanten die Dichte für jede Temperatur und jeden Druck berechnet werden. Wir haben dies für unsere Normaltemperaturen und die Drucke vorgenommen, bei denen die Dichten beobachtet wurden; die erhaltenen theoretischen Werthe sind mit den aus der Beobachtung stammenden, auf Normaltemperaturen reducirten Dichten d_T in der Tab. III zusammengestellt.

---

1) J. W. Gibbs, Sill. Journ. **18.** p. 277. 1879. Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences. **3.** p. 108—248 u. 343—520. S. p. 239. 1878.

2) Boltzmann, Wied. Ann. **22.** p. 39. 1884.

3) van der Waals, Beiblätter, **7.** p. 749. 1880.

4) J. J. Thomson, Phil. Mag. (5) **18.** p. 233. 1884.

5) Allgemein $n\delta$.

Tabelle III.

B: 0,00° C.			D: + 49,70° C.		
p	Dichte		p	Dichte	
	nach d. Vers.	nach Gibbs		nach d. Vers.	nach Gibbs
mm			mm		
37,96	2,483	2,545	26,80	1,663	1,655
86,57	2,674	2,720	93,75	1,788	1,782
172,48	2,820	2,837	182,69	1,894	1,901
250,66	2,903	2,892	261,37	1,963	1,977
C: + 21,00° C.			497,75	2,144	2,143
491,60	2,684	2,664	E: + 73,70° C.		
516,96	2,702	2,676	49,65	1,632	1,616
556,50	2,712	2,691	64,75	1,643	1,625
639,17	2,746	2,717	67,72	1,632	1,626
			107,47	1,660	1,646
			164,59	1,679	1,672
			302,04	1,740	1,729
			504,14	1,813	1,801
			633,27	1,853	1,840

F: + 99,80° C.			H: + 129,90° C.		
p	Dichte		p	Dichte	
	nach d. Vers.	nach Gibbs		nach d. Vers.	nach Gibbs
mm			mm		
11,73	1,603	1,592	35,99	1,599	1,592
23,22	1,602	1,594	66,94	1,600	1,592
34,80	1,611	1,595	78,73	1,599	1,593
57,35	1,608	1,597	104,77	1,598	1,594
79,57	1,618	1,600	152,46	1,595	1,595
89,67	1,611	1,602	169,71	1,600	1,596
108,65	1,614	1,604	247,86	1,601	1,598
116,58	1,612	1,605	297,95	1,597	1,599
142,29	1,614	1,608	550,29	1,608	1,607
202,24	1,626	1,616			
371,27	1,647	1,636	J: + 151,40° C.		
520,98	1,665	1,652			
625,31	1,682	1,668	117,98	1,591	1,592
675,38	1,682	1,669	475,41	1,588	1,596
732,51	1,693	1,676	666,22	1,593	1,598

Uebersichtlicher wird der Vergleich in graphischer Form vorgenommen. Wenn man die Punkte, die zu derselben Temperatur gehörenden Versuchen entsprechen, durch Linien verbindet, so werden Curven erhalten, die den bei constanter Temperatur zwischen Dichte und Druck stattfindenden Zusammenhang angeben, und die wir (Dissociations-)Isother-

men nennen wollen. In der Zeichnung (Fig. 7) bezeichnen die continuirlichen Linien *B, C, D, E, F, H, J* — die experimentellen. in gleicher Weise früher benannten Isothermen; die punktirten stellen die entsprechenden theoretischen Isothermen vor. Man überzeugt sich, dass der Charakter der Erscheinung von der theoretischen Gleichung im grossen und ganzen gut wiedergegeben wird. Allein Unterschiede zwischen Theorie und Beobachtung treten zum Vorschein, sobald man auf Einzelheiten eingeht und in ihnen den Vergleich weiter verfolgt.

Die theoretischen Isothermen *E* und *F* verlaufen den experimentellen völlig parallel, nur bleiben sie hinter ihnen um 0,0110, resp. 0,0120 in der Dichte zurück; Unterschiede in der Krümmung und Neigung zeigen sich nicht. Sowohl die theoretischen, als experimentellen Isothermen *H* und *J* unterscheiden sich kaum von Geraden, die ersten sind aber gegen die Abscissenaxe unter einem anderen Winkel als die zweiten geneigt. Ausserdem sind die experimentellen Isothermen *E, F* und *H* in keiner Weise nach dem Coordinatenanfange ($p = 0$, $d = \delta$) gerichtet, was für jede theoretische Isotherme stattfinden muss. Führen wir die experimentellen Isothermen über die Grenzen der Versuche unweit hinaus, indem wir die Geraden *F, H* und *J* einfach fortsetzen, und *E* der theoretischen Isotherme stets parallel ziehen, so werden wir auf folgende Grenzwerthe geführt, welchen sich die Dichte des Untersalpetersäuredampfes mit abnehmendem Drucke mehr und mehr nähert, ohne sie indessen für je einen endlichen Druck zu erreichen:

bei 151,4° C. . . .	1,590	bei 99,8° C. . . .	1,601
„ 129,9 . . .	1,597	„ 73,7 . . .	1,602 [1]

Wäre die theoretische Formel streng richtig, so müsste die Dampfdichte nothwendig den Werth $\delta = 1{,}5900$ erreichen, wenn p bis Null herabgesunken wäre. Da dies bei jedem Werthe des Coëfficienten *A* stattfinden müsste, so vermag das blosse

1) Um diese Schlüsse zu ziehen, haben wir uns einer in grossem Maassstabe ausgeführten Isothermenzeichnung bedient.

Aendern von A die allgemeine theoretische Formel nicht in Einklang mit der Beobachtung zu bringen. Ausser A treten nur noch die Constanten δ und 2δ in der Formel auf; dies sind aber Constanten, denen eine bestimmte physikalische Bedeutung zukommt, die man also nicht ohne weiteres, wie A, abzuändern berechtigt ist, um die Theorie der Beobachtung völlig anzupassen. Will man indessen durch eine Gleichung derselben Form, wie die theoretische, unsere Versuche in voller Strenge ausdrücken, und fragt man nach den Werthen, welche die als empirisch und willkürlich aufgefassten Constanten A, Δ und D in der Formel:

$$p = A\frac{d - \Delta}{(D - d)^2}$$

dazu haben müssten, so findet man folgende Werthe, mit denen man den Versuchen genügt[1]):

Tabelle IV.

Isotherme	Constanten aus d. Versuchen ber.	Constanten nach Gibbs	Constanten n. Boltzmann
E: + 73,7°C.	$\Delta = 1{,}602$ $A = 4542$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 4542$	$\Delta = 1{,}590$ $(A = 4542)$
F: + 99,8°C.	$\Delta = 1{,}601$ $A = 19369$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 19369$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 33979$
H: +129,9°C.	$\Delta = 1{,}597$ $A = 131\,284$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 81658$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 251\,190$
J: +151,4°C.	$\Delta \doteq 1{,}590$ $A = 882\,614$	$\Delta = 1{,}590$ $A = 201\,419$	$\Delta = 1{,}590$ $(A = 882\,614)$

Aus der Tabelle lässt sich von 100° C. an ein rascheres Wachsen der Function A mit der Temperatur erkennen, als von der Gibbs'schen Formel $Me^{-a/t}$ gefordert wird. Um auch die Boltzmann'sche Function $Me^{-a/t}t$ zu prüfen, haben wir zwei empirische Werthe von A, A_J und A_E dazu benutzt, um die Constanten M und a in der Boltzmann'schen Glei-

1) Der Werth von D übt auf die Resultate einen kleinen Einfluss, so lange die Dampfdichten nahe an δ bleiben, deswegen wurde in der Rechnung $D = 2\delta$ angenommen.

chung zu berechnen; mit diesen Constanten wurden die übrigen Werthe: A_F und A_H gefunden. Sie sind in die letzte Spalte der Tab. IV eingetragen und beweisen zur Genüge, dass die Formel für A von Boltzmann keine besseren Dienste leistet, als die Gibbs'sche. Um zu beurtheilen, wie sich in dieser Hinsicht die allgemeinste Formel mit drei Constanten $Me^{-a/t}t^b$ bewährt, worin unter b ein von 0 und 1 verschiedener Exponent zu verstehen ist, sind vier Isothermen leider unzureichend, indessen sind die übrigen kaum zu diesem Behufe verwerthbar.

Sicherer scheint die allgemeinere Gleichung:

$$p = A(d - \delta)/(2\delta - d)^2$$

theoretisch begründet zu sein, da in allen analytisch gewonnenen Formeln eine derartige Abhängigkeit zwischen Druck und Dichte besteht. Allein auch sie liefert, wie wir eben gesehen haben, Werthe, welche von den experimentellen mehr abweichen, als dies durch Versuchsfehler erklärt werden könnte. Ob dies Nebenerscheinungen oder der Unvollkommenheit der Theorie zuzuschreiben ist, mag dahingestellt bleiben; doch scheint kaum die theoretische Gl. (1) der Ausdruck streng richtiger und allgemeiner Gesetze zu sein. Alle Gase müssten danach stets in Dissociation begriffen sein, da bei allen Temperaturen die Dissociation mit dem Drucke Null anfangen und erst beim Unendlichen aufhören müsste. Dies ist a priori zwar nicht unmöglich, wird jedoch mit den üblichen Vorstellungen über die Natur der Gase schwerlich zu vereinigen sein.

3. Unsere Versuche gestatten, einige vergleichende Schlüsse über die Einwirkung des Druckes und der Temperatur auf die Dissociation zu ziehen. Aus der Zeichnung (7) geht hervor, dass die Isothermen mit steigender Temperatur sich mehr und mehr gegen die Abscissenaxe neigen und gleichzeitig immer schwächer gekrümmt werden. Mithin, je höher die Temperatur, desto kleiner (in den Grenzen unserer Versuche) wird der Einfluss des Druckes auf den Dissociationsgrad, und desto weniger ist dieser Einfluss mit der Grösse des Druckes selbst veränderlich.

Um diesen Schluss präciser zu gestalten, kommt es zu-

nächst darauf an, ein Maass für die Grösse der Wirkung zu gewinnen, die auf die Dissociation von dem Drucke geübt wird. Als ein solches dürfen wir den Differentialquotienten $\partial d / \partial p$ ansehen, den wir mit ε bezeichnen wollen. Da d gleich Ct/pv ist, wenn unter t die absolute Temperatur, unter v das specifische Volumen eines Gases und unter C eine Constante verstanden wird, so finden wir für ε:

$$\varepsilon = - C \frac{t}{(pv)^2} \cdot \frac{\partial (pv)}{\partial p},$$

woraus sich ergibt, dass das Verschwinden von ε als unumgängliche und zureichende Bedingung für das Gelten des Mariotte'schen Gesetzes betrachtet werden kann, durch die Grösse von ε aber ein Maass gegeben wird, inwiefern das Gas infolge der Dissociation vom Mariotte'schen Gesetze abweicht.

Wir wollen nun Linien betrachten, die der Bedingung $\varepsilon =$ Const. genügen, und sie Drucklinien nennen. Von vornherein sehen wir ein, dass die Drucklinien Curven gleicher Empfindlichkeit der Dissociation auf Druckänderung sind; dass sie eine Beziehung ausdrücken, die das Mariotte'sche Gesetz in sich als Specialfall (Const. $= 0$) enthält. Sie bestimmen den Verlauf der Dissociationsisothermen in der Weise, dass ein Drucklinienystem den Dissociationsvorgang gleich gut zu charakterisiren vermag, wie ein entsprechendes Isothermensystem.

Wir haben nach der Form der Isothermen zu erwarten, dass eine jede Drucklinie, nachdem sie von der d-Axe abgegangen, von einer gewissen Dichte an sich der Axe zu nähern beginnt; da aber in allen von uns beobachteten Isothermen der Empfindlichkeitscoëfficient ε mit wachsendem Drucke stets abnimmt, so kann man schliessen, dass jede Drucklinie im Gebiete der Dissociation zwei Theile kennzeichnet: in dem Theile des kleineren Druckes (auf unserer Zeichnung links) weicht das Gas vom Mariotte'schen Gesetze stärker, in dem Theile des grösseren (rechts) dagegen weniger ab, als die Grösse des Empfindlichkeitscoëfficienten ε fordert, dem die Drucklinie entspricht.

Da die Drucklinien sich der Axe der d nähern, wenn

die Dichte gegen δ und 2δ convergirt, so muss es auf jeder Drucklinie einen Punkt geben, wo der Druck für den gegebenen Werth von ε sein Maximum erreicht hat. Diesen Maximaldruck wollen wir mit P bezeichnen. Wenn wir ein Gas einem Drucke aussetzen, der beständig grösser als P ist, oder P gleicht, so sind wir im Stande, das Gas vollständig zu dissociiren, d. h. von 2δ bis auf δ seine Dichte zu bringen, ohne es durch einen Zustand durchführen zu müssen, in dem es vom Mariotte'schen Gesetze stärker abweiche, als durch die entsprechende Grösse von ε gefordert wird. Es ist also principiell möglich, dass ein Gas im gesammten Umfange seiner Dissociation nirgends grössere Abweichungen vom Mariotte'schen Gesetze zu erkennen liesse, als sie z. B. für CO_2 bei 0° C. wahrzunehmen sind, falls der Druck hoch genug erhalten wäre. Der Untersalpetersäuredampf z. B. weicht zwischen 0° und 21° C. beim Atmosphärendrucke vom Mariotte'schen Gesetze nicht sehr bedeutend ab, obgleich er sich in voller Dissociation befindet und gleichzeitig stark vom Gay-Lussac'schen Gesetze abweicht.

Man könnte in analoger Weise Temperaturlinien betrachten, die der Bedingung $\partial d / \partial t = \text{Const.}$ zu genügen hätten und das Zutreffen des Gesetzes von Gay-Lussac charakterisiren dürften; doch werden wir dies unterlassen, weil die Möglichkeit nicht geboten ist, auf diese Linien bezügliche Schlüsse an Versuchsdaten zu controliren.

4. Zum Schlusse werden wir die Eigenschaften unserer Drucklinien schärfer, als bisher geschehen ist, festzustellen suchen, wozu die theoretische Gleichung von Gibbs, Boltzmann u. a. zu Hülfe gezogen werden soll. Insofern die gegen die vollständige Richtigkeit derselben in § 2 erhobenen Einwände dem wahren Sachverhalt entsprechen, sind Sätze, die aus dieser Gleichung hergeleitet werden, berechtigt, nur auf angenäherte Gültigkeit Anspruch zu machen.

Aus der Gleichung:

$$(1) \qquad p = A \frac{d - \delta}{(2\delta - d)^2}, \qquad A = f(t)$$

erhält man die Gleichung einer Drucklinie in der Gestalt:

$$p = \frac{1}{\varepsilon} \frac{(2\delta - d)(d - \delta)}{d}; \tag{2}$$

man erkennt, dass diese Gleichung unabhängig von jeder Hypothese über die Natur der Function $A = f(t)$ gilt. Die Gl. (2) zeigt weiter, dass unsere Drucklinien nach der Theorie Hyperbeln sein sollen, die die d-Axe in den Punkten δ und 2δ schneiden, mit abnehmendem Coëfficienten ε sich mehr und mehr in der Richtung des wachsenden Druckes strecken, und schliesslich für $\varepsilon = 0$ in zwei Gerade $d = \delta$, $d = 2\delta$ übergehen. — Die Scheitelpunkte aller Drucklinien liegen auf einer Geraden, welche der Abscissenaxe in der Entfernung $\delta\sqrt{2}$ parallel verläuft (für N_2O_4 ist $\delta\sqrt{2} = 2{,}252$). Der Werth des Maximaldruckes P, welcher den Scheitelpunkten dieser Hyperbeln entspricht, ist C/ε gleich, wenn C eine Constante bedeutet, ändert sich also im umgekehrten Verhältnisse des Empfindlichkeitscoëfficienten ε.

Unsere Isothermen gestatten, ohne den theoretischen Weg zu betreten, Drucklinien graphisch zu construiren. Indem wir diejenigen Stellen der Isothermen miteinander verbinden, in denen eine an die Isotherme geführte Tangente unter dem gleichen Winkel gegen die Axe geneigt ist, erhalten wir Drucklinien, deren zwei in der Zeichnung angegeben sind. Wenn auch diese Methode keine genauen Resultate liefern kann, so ist es doch auffallend, wie weit die theoretischen Schlüsse in den experimentellen Drucklinien ihre Bestätigung finden. Es sind dies Hyperbeln, die durch die Punkte $p = 0$, $d = \delta$; $p = 0$, $d = 2\delta$ gehen; ihre Scheitelpunkte befinden sich auf der Geraden $d = 2{,}252$ und entsprechen den Druckwerthen von 116 und 522 mm, deren Verhältniss (0,23), wie von der Theorie verlangt wird, dem umgekehrten Verhältnisse der Empfindlichkeitscoëfficienten ε für die geführten Drucklinien nahe gleich ist.

Warschau, December 1885.

VI. *Die Constitution wasserhaltiger Salze nach ihrer Dampfspannung bei gewöhnlicher Temperatur (Gruppe der Haloidsalze); von W. Müller-Erzbach.*

Die im 26. Bde. dieser Annalen, p. 409 beschriebenen Versuche über die Dissociation wasserhaltiger Sulfate sind an wasserhaltigen Haloidsalzen weiter fortgesetzt und haben zu den unten mitgetheilten Resultaten geführt. Die Beobachtungen wurden meist wie bei den früher untersuchten Salzen ausgeführt, nur habe ich zuletzt nicht mehr das unverbundene Wasser in demselben Gefässe verdunsten lassen, welches die Versuchsröhren mit den Salzen enthielt. Die Dampfspannung der verschlossenen und am Boden mit Schwefelsäure bedeckten Flaschen musste durch die Vertheilung des verdunstenden Wassers auf mehrere Gefässe der Null viel näher kommen, sodass der der Dissociation hinderliche Gegendruck von Wasserdampf, der früher $^1/_3$ bis $^1/_2$ und mehr Millimeter betrug, als verschwindend klein angesehen werden konnte.

In den meisten Fällen habe ich unter den früher angegebenen Vorsichtsmaassregeln auch die Dampfspannung der gesättigten Salzlösungen bestimmt, sodass dadurch die Feuchtigkeitsgrenzen für die Luft bezeichnet werden können, bei welchen das Salz verwittert oder zerfliesst. Die ohne weiteres verständlichen Zusammensetzungsformeln sind nach den Abstufungen in der Dampfspannung gebildet, sie drücken einen Unterschied in der Constitution des gebundenen Wassers aus, der sich durch wesentliche Abweichungen im physikalischen Verhalten, ohne irgend eine vorausgehende Veränderung der Salze, also unmittelbar und ganz unzweifelhaft zu erkennen gibt. Ein wiederholt bei der Zerlegung wahrgenommener Stillstand oder wenigstens ein abweichendes Zwischenstadium[1]) lässt sogar vermuthen, dass die in den Formeln enthaltenen näheren Complexe der Verbindungen

---

1) Müller-Erzbach, Ber. d. Berl. Acad. 1885. p. 377.

den übrigen Wassermolecülen ganz abgesondert gegenüberstehen, und die bisher von mir bei der Dissociation beobachteten Volumenveränderungen bestärken mich in dieser Auffassung. Zur Prüfung und Bestätigung der gefundenen Resultate wurden mehrfach die entwässerten Salze durch Hinstellen an feuchte Luft wieder mit dampfförmig aufgenommenem Wasser verbunden und dann von neuem auf ihre Spannung untersucht. Die so gefundenen Werthe, welche bei allen Salzen durch ihre Gleichmässigkeit ausgezeichnet zu sein pflegen, waren bei den Haloidsalzen in keinem Falle von den gewöhnlichen wesentlich abweichend.

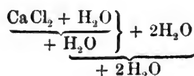
Chlorcalcium. $CaCl_2 + 6H_2O$.

Das käufliche Salz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt und konnte als hinreichend rein angesehen werden, da die im ersten Versuche verwandten 0,235 g durch Verdunsten und beim Erhitzen zusammen $114^1/_2$ mg statt der berechneten 116 mg verloren.

Gewicht des Salzes	Wasser-gehalt	Mittlere Temp.	Relative Spannung
0,235 g	0,116	16° (annähernd)	0,12
	1 Mol. Wasser	16	0,12
	$= 19^1/_3$ mg	17	0,12
		20	0,09 40 mg verloren
		21°	0,075
		18	0,09
		17	0,06 $76^1/_2$ mg verloren
		—	kein $^1/_2$ mg in 3 Tagen verdunstet
		—	0,015
		21°	0,096 Im ganzen $94^1/_2$ mg verloren
Nachher wurde in 2 Monaten kein Gewichtsverlust mehr bemerkt, beim Erhitzen entwichen noch $19^1/_2$ mg oder genau 1 Mol. Wasser. Das entwässerte Salz zeigte dann, nachdem es $1^2/_3$ Mol. oder 32 mg Wasserdampf aus feuchter Luft aufgenommen hatte, die folgenden Spannungswerthe		12° bis 15°	0,010
			0,013
			0,012
	19 mg rückstand.		0,012 Nachher in 2 Monaten nicht $^1/_2$ mg verloren

Gewicht des Salzes	Wasser-gehalt	Mittlere Temp.	Relative Spannung	
1,001 g	0,493 g	21°	0,12	
	1 Mol. = 82 mg	22	0,14	
		23	0,11	
		22	0,13	
		21	0,12	2 Mol. Wasser oder 163 mg verloren
		18°	0,07	
		$18^1/_2$°	0,07	
		$16^1/_2$	0,08	
		19	0,09	
		16 bis 19°	0,08	
			0,09	
			0,09	
			0,06	335 mg od. 4,1 Mol. verloren
		—	0,017	
		—	0,013	
		16°	0,016	
		17	0,016	
		18	0,012	
		23	0,017	
		22	0,013	

Nach diesen Versuchen müssen vier verschiedene Salze unterschieden werden, das fünfte und sechste Molecül Wasser verdunsten mit der relativen Spannung 0,12, das dritte und vierte mit 0,08, das fünfte mit 0,012 und das sechste hat eine selbst in monatelang fortgesetzter Beobachtung nicht mehr erkennbare Spannung. Dieses Verhalten findet demnach in der folgenden Zusammensetzungsformel seinen Ausdruck:



$$\underbrace{\left.\underbrace{CaCl_2 + H_2O}_{+ H_2O}\right\} + 2H_2O}_{+ 2H_2O}$$

Die Spannung der gesättigten Lösung des Chlorcalciums betrug *0,34 bei 16°*, sodass bei gewöhnlicher Temperatur das Chlorcalcium nur dann aufhören muss zu zerfliessen, wenn der Feuchtigkeitsgehalt der Luft weniger als 34 Proc. beträgt, was bekanntlich sehr selten einmal vorkommt. Verwittern kann das krystallisirte Salz erst in einer Atmosphäre von weniger als 12 Proc. Feuchtigkeit.

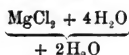
Chlormagnesium $MgCl_2 + 6H_2O$.

Das zu dem Versuche benutzte Salz ergab bei der chemischen Untersuchung etwas weniger als die berechnete Menge an Magnesium, und es zeigte sich aus dem Rückstande, der durch wiederholtes Glühen nach dem Benetzen mit Salpetersäure erhalten wurde, dass 2 Proc. an überschüssigem Wasser vorhanden waren. Die Temperaturen sind bei diesem Versuche, der fast 13 Monate dauerte, nicht regelmässig notirt, und ich kann nur die mittlere Wärme von 12° als die untere, wie diejenige von 22° als obere Grenze derselben bezeichnen. Die schon oben erwähnte Eigenschaft mancher Salze, unter dem Einfluss einer trockenen Atmosphäre, in welcher der Gegendruck des Wasserdampfes fehlt, erst nach längerer Zeit eine solche Auflockerung der Molecüle zu erfahren, dass die Dissociationsspannung constant wird, zeigt sich beim Chlormagnesium in besonders auffälliger Weise.

Gewicht des Salzes	Wassergehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,2335 g	0,122 g Krystallw. u. 4 mg Feuchtigk.	2 mg (in 1 Tage)		
		1		
		1		
		0,5 (in 5 Tagen)		
		1 (in 16 Tagen)		
		0,5 (in 27 Tagen)		
		4 (in 43 Tagen)	472 mg	0,009
		1,8	140	0,013
		3	208	0,0146
		1,7	144	0,012
		2,7	222	0,011
		2,3	140	0,016
		3,5	340	0,010
		4,5	392	0,012
		11,5	720	0,016
		3,5 zus. 44,5 mg	408	0,009
		1,3 mg	142 mg	0,009
		0,2	149	0,0013
		0	342	

Auf 1 Mol. Krystallwasser sind $20^1/_3$ mg in Anrechnung zu bringen, und es findet demnach wie beim Chlorcalcium eine Verminderung der Spannung statt, nachdem 2 Mol. Wasser verschwunden sind. Ob die Analogie beider Salze

weiter geht, ist erst durch Versuche bei höherer Temperatur zu entscheiden. Vorläufig ist nur eine Unterscheidung der Wassermolecüle nach der Formel:



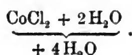
$$\underbrace{MgCl_2 + 4H_2O}_{+\ 2H_2O}$$

berechtigt. Die relative Spannung der gesättigten Salzlösung betrug *0,27* bei einer mittleren Temperatur von 18° C.



Chlorkobalt $CoCl_2 + 6H_2O$.

Das aus Oxydul und Salzsäure dargestellte Chlorür enthielt krystallisirt $^3/_4$ Proc. über die berechnete Wassermenge und zeigte eine sehr gleichmässige Dampfspannung. Für eine Temperatur von 12° bis 14° wurden nämlich folgende Werthe beobachtet: 0,19—0,21—0,19—0,20—0,21—0,22—0,20. Nachdem so 4 Mol. Wasser verdunstet waren, verlor der Rückstand in acht Tagen nicht $^1/_2$ mg, er wurde an feuchte Luft gebracht und gab das dann aufgenommene Wasser mit der relativen Spannung von 0,19 wieder ab, sodass dieselbe durchschnittlich zu 0,20 angegeben werden kann. Bei der gesättigten Salzlösung betrug sie *0,67* für eine mittlere Temperatur von 13°, und die Formel des Salzes heisst:



$$\underbrace{CoCl_2 + 2H_2O}_{+\ 4H_2O}.$$

Das Wasser desselben ist also im Vergleiche mit den beiden vorhergehenden Salzen von gleichem Wassergehalt wesentlich abweichend constituirt.



Bromnatrium $Na_2Br_2 + 4H_2O$.

Das zu dem Versuche benutzte Salz enthielt etwas überschüssiges Wasser und ergab die folgenden Werthe:

14°	mittlere	Temperatur,	0,27	relative	Spannung
14	"	"	0,27	"	"
13	"	"	0,26	"	"
12	"	"	0,24	"	"
11	"	"	0,25	"	"
12	"	"	0,25	"	"

Schliesslich waren von den ursprünglichen 69 mg Wasser noch 12 mg vorhanden, welche bei mässigem Erwärmen entwichen. Die ganze Menge des Krystallwassers verdunstet

demnach mit derselben Spannung. Das an feuchter Luft wieder mit Wasser verbundene Salz zeigte mit dem vorigen übereinstimmend die relative Spannung 0,26 und 0,25, die gesättigte Salzlösung bei 15° 0,60 und bei *13° 0,57*. Weil bei der Verdampfung alle Wassermolecüle gleichartig erscheinen, so ist eine von der gewöhnlichen abweichenden Zusammensetzungsformel nicht angezeigt.

An dem krystallisirten Jodnatrium konnte ich trotz wiederholter Versuche bis jetzt constante Spannungswerthe nicht erhalten, weil in der für die Bestimmungen erforderlichen längeren Zeit jedesmal die von Girault[1]) beschriebene Umsetzung in Mehrfach-Jodnatrium erfolgte.



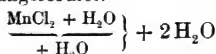
Manganchlorür $MnCl_2 + 4H_2O$.

Nach früheren Beobachtungen Graham's verliert das Salz über Schwefelsäure im luftleeren Raume bei gewöhnlicher Temperatur 2 Mol. Wasser und ein drittes nach Brandes bei längerem Erhitzen bis 100°. Meine Versuche ergaben zunächst bei 16—17° eine Abscheidung von zwei Wassermolecülen mit der Spannung 0,16 bis 0,18, dann eine weitere ziemlich lebhafte Zersetzung bei 100°, die nach einiger Zeit schwächer wurde, und es auch bei 112° blieb, aber bei 120° wieder bedeutend zunahm. Nach dreistündigem Erhitzen bis 121° waren 3 Mol. Wasser verdampft, das vierte war selbst nach achtstündigem Erhitzen bis 150° noch vorhanden und entwich dann schnell bei höherer Temperatur. Eine vollständigere Versuchsreihe ist die folgende, die bei Temperaturen zwischen 13 und 15° erhalten wurde.

Gewicht des Salzes	Wassergehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,403 g	0,147 g	7 mg		
		3	16 mg	0,19
		9	49	0,16
		10	54½	0,18
		11	62½	0,18
		8	47½	0,17
		18½	121	0,16
		10	70	0,14

1) Girault, Journ. de Pharm. **27.** p. 390.

Zusammen waren $76\frac{1}{2}$ mg in 32 Tagen verloren, dann wurde in 14 Tagen nicht $\frac{1}{2}$ mg abgegeben, und nach der Aufnahme von Wasserdampf aus der Luft zeigte sich von neuem mehrere Tage lang die relative Spannung 0,18. Das dritte und vierte Wassermolecül des Manganchlorürs stimmen demnach in ihrem Verhalten überein, das erste und zweite sind von ihnen wie unter einander verschieden, sodass sich die Zusammensetzungsformel:



$$\left.\begin{matrix}\underbrace{MnCl_2 + H_2O}\\ + H_2O\end{matrix}\right\} + 2H_2O$$

ergibt. Die relative Spannung der gesättigten Lösung betrug *0,50* bei *9°*.



Chlorbarium $BaCl_2 + 2H_2O$.

Das durch Umkrystallisiren gereinigte käufliche Salz wurde zu den Versuchen verwandt, die Versuchstemperatur lag meist zwischen 12° und 14° C.:

Gewicht des Salzes	Wasser-gehalt	Gewichtsverlust des Salzes	Gewichtsverlust des unverbundenen Wassers	Relative Spannung
0,395 g	0,058 g	0 mg in 5 Tagen		
		0,5 „ 2 „		
		2 „ 4 „	70 mg	0,03
		2,2 „ 6 „	94	0,024
		4,3 „ 9 „	170	0,025
		2,2 „ 4 „	64	0,034
		11,8 „ 19 „	325	0,036
		5 „ 16 „	250	
		0 „ 9 „		
		2 mg	275 mg	0,007
		0,5	170	0,003
		1,5	320	0,005
		0,9	220	0,004
		1,6	333	0,005
		7	1420	0,005

Mit der grösseren Spannung von durchschnittlich 0,03 waren 28 mg Wasser verdunstet, mit der geringeren $13\frac{1}{2}$ mg, und es wurden durch Erhitzen noch 16 mg ausgetrieben, sodass $57\frac{1}{2}$ mg statt der berechneten 58 vorhanden waren. Der Unterschied in der Stellung der beiden Wassermolecüle gibt sich wieder auf das deutlichste zu erkennen und wird durch die Formel:



$$\begin{matrix}\underbrace{BaCl_2 + H_2O}\\ + H_2O\end{matrix}$$

ausgedrückt.

Als relative Spannung für die gesättigte Chlorbariumlösung fand ich *0,89* bei *19°*. Da nun Chlorbarium und Chlornatrium sich aus der wässerigen Lösung gegenseitig nicht verdrängen, so war es von Interesse, nach den Gewichtsverlusten die Dampfspannung einer Lösung zu bestimmen, welche einen festen Ueberschuss an festem Chlornatrium wie an Chlorbarium enthielt. Die gesättigte Chlornatriumlösung hat für sich bei 13,9° eine relative Spannung von 0,744. Als ihr nun überschüssiges Chlorbarium zugegeben wurde, fand ich in einem Vorversuche für Temperaturen zwischen 18° und 20° Spannungswerthe von 0,74 bis 0,77, also nahe dem der Lösung von Chlornatrium allein. Der Einfluss des Chlorbariums auf die Verdampfung der gesättigten Kochsalzlösung ist demnach jedenfalls gering, doch beabsichtige ich, diesen und ähnliche an ältere barometrische Messungen sich anschliessende Versuche mit genauerer Beobachtung der Temperatur zu wiederholen. Aus dem Gewichte des verdunsteten Wassers können nämlich nach der von mir angegebenen Methode mittelst eines einfachen Registrirapparates die mittleren Temperaturen recht bequem und doch mit grosser Genauigkeit bestimmt werden, wie ich demnächst an einer anderen Stelle näher mittheilen werde.

VII. *Ueber die Formeln von Müller und Dub für cylindrische Electromagnete; von Dr. A. von Waltenhofen in Wien.*

Die empirische Formel, welche Müller für die Beziehungen zwischen der magnetisirenden Kraft $x = ni$ und dem durch dieselbe hervorgebrachten magnetischen Momente y aufgestellt hat, lautet bekanntlich:

(1) $$x = Ad^{3/2} \operatorname{tg} \frac{y}{Bd^2}$$

oder:

(2) $$y = Bd^2 \operatorname{arc\,tg} \frac{x}{Ad^{3/2}},$$

wobei n die Windungszahl der Magnetisirungsspirale, i die Stromstärke und d den Stabdurchmesser bedeuten, während A und B Constante sind.

Bezüglich dieser Constanten hat schon Müller[1]) auf eine Abhängigkeit derselben von der Länge der Magnetisirungsspirale (bezw. Stablänge) hingewiesen und ein Paar Versuchsresultate angeführt, welche eine verkehrte Proportionalität des Coëfficienten A mit der Länge der Magnetisirungsspirale andeuten sollen.

Vom Coëfficienten B sagt Müller, dass derselbe nicht, „wie man beim ersten Anblicke vermuthen könnte", den Stablängen proportional sei, sondern von dieser Proportionalität so weit abweiche, dass man dieselbe nur, „wenn es sich um eine allererste ganz grobe Annäherung handelt" annehmen könnte.

Die Frage nach der Bedeutung des Coëfficienten B habe ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Grenzen der Magnetisirbarkeit des Eisens und des Stahles[2]) bereits erledigt. Ich habe dort nämlich gezeigt, dass der Coëfficient B mit der Stablänge proportional sein müsse, da diese Proportionalität aus der von mir ebendort nachgewiesenen Unabhängigkeit des magnetischen Maximums der Gewichtseinheit Eisen von der Form der Magnete als nothwendige Folgerung sich ergibt; dass also:

(3) $$B = bl$$

gesetzt werden kann, wobei l die Stablänge bedeutet, und b eine absolute Zahl ist.

Auch den Werth dieser Zahl b habe ich in jener Abhandlung nachgewiesen, nämlich $b = 144$ für das Millimeter-Milligrammsystem, folglich:

(4) $$b = 14{,}4$$

für das Centimeter-Grammsystem.[3])

1) Müller, Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik; Braunschweig, Vieweg. 1849. p. 517 u. 518.

2) A. v. Waltenhofen, Pogg. Ann. **137.** p. 529 u. 532. 1869.

3) Die Grösse b hat nämlich die Dimension $[l^{-1/2} m^{1/2} t^{-1}]$, wie man leicht findet, wenn man erwägt, dass für das magnetische Maximum aus Formel (2) der Ausdruck $\bar{y} = 90\,Bd^2 = 90\,bld^2$ folgt. Wir denken uns nämlich B so bestimmt, dass die Bogen in Graden ausgedrückt werden.

Ueber den Coëfficienten A der Müller'schen Formel bin ich lange nicht in's Klare gekommen. Auch in meiner oben citirten Abhandlung habe ich mich noch darauf beschränkt, die von Müller angenommene verkehrte Proportionalität mit der Spiralenlänge als unhaltbar zu bezeichnen. Die Berechnungen aber, mit welchen es mir gelungen ist, die Uppenborn'sche Regel über die Bewickelung der Electromagnete der dynamoelectrischen Maschinen theoretisch zu begründen[1]), haben mich nebenbei auch zu mathematischen Betrachtungen geführt, welche über den Zusammenhang des Coëfficienten A mit der Stablänge einigen Aufschluss geben.

Ich bin dabei von der Formel:

(5) $$y = 45\,\frac{B}{A}\cdot d^{1/2}.x$$

ausgegangen, welche ich in der ersten Abhandlung meiner „electromagnetischen Untersuchungen"[2]) aufgestellt habe, indem ich nachwies, dass dieselbe (in der Regel bis ungefähr zur halben magnetischen Sättigung) besser zutrifft, als die aus der Müller'schen Formel für sehr kleine x sich ergebende:

(6) $$y = \frac{180}{\pi}\cdot\frac{B}{A}\cdot d^{1/2}.x.$$

Verbindet man nun meine Formel (5) mit der Gleichung:

(7) $$y = k\sqrt{l^3 d}.x,$$

welche ich in meiner oben citirten Abhandlung über die Electromagnete der Dynamomaschinen (die Uppenborn'sche Regel betreffend) aus Lehrsätzen von Dub und W. Thomson abgeleitet habe[3]), und in welcher k eine Constante be-

---

Ausführlichere historische und sachliche Angaben über die Ermittelung des Werthes von B habe ich im ersten Hefte des Jahrganges 1886 der „Zeitschr. f. Electrotechn." (p. 2 u. ff.) mitgetheilt.

1) A. v. Waltenhofen, Zeitschr. f. Electrotechn. **2.** p. 161. 1884. Auch Centralbl. f. Electrotechn. **6.** p. 450. 1884.

2) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. **52.** p. 107. 1865.

3) Ich weiss nicht, ob dies von anderer Seite bereits geschehen ist. Der eine der beiden Lehrsätze ist der bekannte Durchmessersatz von Dub, welcher wohl in den meisten Lehrbüchern vorkommt. Der andere ist

deutet, so erhält man mit Benutzung des Werthes $B = bl$ (Formel 3) nach einigen Abkürzungen:

$$(8) \qquad A l^{1/2} = \frac{45 b}{k},$$

woraus hervorgeht, dass der Coëfficient A nicht, wie Müller angenommen hat, mit der Spiralenlänge, sondern mit der Quadratwurzel der Stablänge verkehrt proportional ist.

Da die Müller'sche Formel, wie ich in meinen electromagnetischen Untersuchungen nachgewiesen habe[1]), erst bei höheren Sättigungsgraden Geltung hat, während bis dahin das Lenz-Jacobi'sche Proportionalitätsgesetz zutrifft, und da die Grenze der Gültigkeit dieses letzteren (welche nach meinen Erfahrungen zwischen 30 und 50 Proc., meistens zwischen 40 und 50 Proc. der vollständigen magnetischen Sättigung gelegen war) sich nicht genau bestimmen lässt[2]), so wird man ein genaues Zutreffen der in der Gl. (8) ausgedrückten Relation:

$$(9) \qquad A l^{1/2} = \text{Const.}$$

wohl nicht erwarten können. Es lässt sich aber wenigstens nachweisen, dass die verkehrte Proportionalität des Coëfficienten A mit der Quadratwurzel der Stablängen den Ergebnissen der Versuche viel näher kommt, als die von Müller angenommene verkehrte Proportionalität mit den Spiralenlängen.

Dies ergibt sich beispielsweise aus der nachstehenden Zusammenstellung, welche ich meiner bereits citirten Abhandlung im Januarhefte des Jahrganges 1886 der „Zeitschrift für Electrotechnik" entnehme[3]):

---

ein viel weniger bekannter Satz, welchen Dub aus dem in meiner citirten Abhandlung angeführten Theorem von W. Thomson hergeleitet hat. Pogg. Ann. 120. p. 562. 1863.

1) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 52. p. 107. 1865.

2) A. v. Waltenhofen, Wien. Ber. 52. p. 105. 1865 u. 61. p. 794 u. 795. 1870 [zweite Abhandlung meiner „electromagnetischen Untersuchungen"].

3) Die in dieser Abhandlung vorkommenden römischen Zahlen sind die Nummern, mit welchen die betreffenden Magnetisirungsspiralen in meinen früheren Abhandlungen bezeichnet erscheinen oder künftig hin bezeichnet werden sollen. Die Daten der hier stehenden kleinen Tabelle

Zweck hatten die Versuche mit den grösseren Electromagneten XIII und XIV, deren ersterer einem Electromagnetschenkel einer Schuckert'schen Maschine (Modell $E\ L_1$) nachgebildet ist. Bei diesen im electrotechnischen Institute in Wien gemachten Versuchen benutzte ich ebenfalls einen nach Art meines Electromagnetometers gebauten, jedoch in grösseren Dimensionen ausgeführten Schlittenapparat, der auf zwei festen Dreifussstativen mit Stellschrauben ruhte. Auf demselben waren zwei ganz gleiche Magnetisirungsspiralen verschiebbar, deren jede 192 Windungen (in 8 Lagen zu 24 Windungen) eines 4 mm dicken wohlisolirten Kupferdrahtes hat. Die Länge einer jeden dieser Spiralen beträgt 13,5 cm, die Weite 7 cm und das magnetische Moment, im Mittel aus mehreren Versuchen und in befriedigender Uebereinstimmung mit dem aus den Abmessungen der Spirale berechneten Werthe, 17355 $C^{5/2}G^{1/2}S^{-1}$ bei der absoluten Stromeinheit, folglich 1735,5 bei 1 Ampère.

In die eine dieser Spiralen wurde der 13,5 cm lange und 7 cm dicke eiserne Cylinder XIII eingeschoben, so, dass er der zur Messung der Ablenkungen dienenden Bussole (welche, so wie jede der beiden Spulen, gleichfalls auf einem Schlitten des Apparates verschiebbar ist)[1]) in der ersten Hauptlage, westlich von derselben, in einem Abstande von 113,25 cm (von Mitte zu Mitte gemessen) gegenüber lag. Oestlich von der Bussole ruhte die zweite Spule (ohne Eisenkern) und diente nur als Compensationsspirale. Bei gleichem Abstande beider Spiralen zu beiden Seiten der Bussole war die Compensation eine so vollständige, dass die Bussolennadel, wenn beide Spiralen leer, aber in entgegengesetztem Sinne verbunden, in die Stromleitung eingeschaltet waren, selbst ein Strom von 20 Ampère nicht die geringste Ablenkung der

---

Zahlenwerthe für k und a (Formel 7 und 11) zu ermitteln versucht. Zur Prüfung der Resultate meiner damaligen Rechnungen diente eben auch der hier aufgezählte Versuch mit dem Electromagnet XI.

1) Die drei Schlitten sind auf einer über 2 m langen, aus zwei starken, parallelen hölzernen Schienen (nach Art der Wangen einer Drehbank) bestehenden Bank verschiebbar und haben zwischen deren Wangen (wie die Docke einer Drehbank) ihre Führung.

Bussolennadel bewirkte. Die nach dem Einlegen des Eisenstabes gemessenen Ablenkungen konnten also als vom Magnetismus des Eisenkernes allein herrührend angesehen werden.

Anders war die Anordnung bei der Untersuchung des 27 cm langen und 7 cm dicken eisernen Cylinders XIV. Zu dessen Aufnahme wurden beide Spulen (durch Zusammenschieben ihrer Schlitten) zu einer einzigen von doppelter Länge verbunden, während der Schlitten mit der Bussole an das andere Ende der Doppelschiene (wo früher die Compensationsspirale war) gebracht wurde. Die Entfernung zwischen Stab und Bussole (von Mitte zu Mitte gemessen) betrug jetzt 219,3 cm. Bei dieser Anordnung fand keine Compensation der Spiralenwirkung auf die Nadel statt, und musste daher von dem aus der beobachteten Ablenkung berechneten Gesammtmomente das der jeweiligen Stromstärke entsprechende Moment der Doppelspirale abgezogen werden, um das Moment des magnetisirten Stabes zu erhalten.

Bei allen in der nachstehenden Tabelle angeführten beobachteten Momenten ist die bekannte Correction wegen der Stablänge angebracht worden.

Nr.	l	d	n	i	y	y'
XI	9,05	1,0	26	8,83	839	785
I	10,3	2,8	144	4,6	4018	4700
X	18,1	1,0	52	12,45	6326	5860
XIII	13,5	7,0	192	20,5	69346	74981
XIV	27,0	7,0	384	19,6	363110	344729

Die Uebereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der magnetischen Momente ist allerdings keine genaue und kann auch keine genaue sein, schon desshalb nicht, weil die Müller'sche Curve in ihrem ganzen Verlaufe gegen die Abscissenaxe concav, die wirkliche Magnetisirungscurve aber anfangs convex und erst später concav ist (mit einem mehr oder weniger ausgedehnten geradlinigen Stücke zwischen dem convexen und concaven Theile).[1] Die

1) Näheres hierüber enthalten meine bereits citirten „electromagnetischen Untersuchungen". Vgl. Pfaundler's Lehrbuch der Physik 3. p. 485.

Uebereinstimmung ist aber immerhin eine solche, dass es für praktische Zwecke einen grossen Werth hat, die hier ermittelten Zahlenwerthe der Coëfficienten a und b (Gleichungen 13 und 4) zu kennen, worauf ich später noch zurückkommen werde.

Dasselbe gilt von dem (in Gleichung 12 gegebenen) Werthe des Coëfficienten k der Formel 7. Ich habe denselben gleichfalls aus den vorstehenden Versuchen abgeleitet und dadurch die für praktische Zwecke sehr nützliche Formel:

$$(16) \qquad y = 0{,}135\sqrt{l^3 d}\,.\,ni$$

gewonnen. Dieselbe ist freilich nur innerhalb der Grenzen der Gültigkeit des Lenz-Jacobi'schen Proportionalitätsgesetzes anwendbar. Da es aber eben sehr weite Grenzen sind, innerhalb welcher dieses Gesetz Geltung hat,[1]) ist die angeführte Formel von grosser Wichtigkeit.

Jn wie weit die nach dieser Formel berechneten Werthe von magnetischen Momenten mit den beobachteten übereinstimmen, zeigt folgende Zusammenstellung, in welcher die vorkommenden Bezeichnungen die bereits angegebenen Bedeutungen haben.

Nr.	l	d	n	i	y	y'
XI	9,05	1,0	26	8,83	843	785
I	10,3	2,8	144	4,6	4948	4700
X	18,1	1,0	52	12,45	6733	5860
XIII	13,5	7,0	192	20,5	69730	74981
XIV	27,0	7,0	384	19,6	377146	344729

Die hier aufgezählten Electromagnete waren sämmtlich von der Art, dass die Höhlungen der Magnetisirungsspiralen von den Eisenkernen vollständig ausgefüllt waren. Bei XIII und XIV waren die Spulen und deren Eisenkerne auch gleich lang.[2]) Diese Art von Electromagneten ist die praktisch wichtigste, da sie zunächst in Betracht kommt, wenn es sich

1) Siehe die erste dieser eben citirten Abhandlungen p. 105 und die zweite p. 794 und 795.

2) Bei XI, I und X waren die Stäbe etwas Weniges länger, als die Spiralen.

darum handelt, die Berechnung der Electromagnete der Dynamomaschinen anzubahnen, deren Schenkel diese oder eine im wesentlichen gleichartige Magnetform haben. Ist nämlich der Eisenkern ein Cylinder von nicht kreisförmigem Querschnitte oder ein Prisma, so hat man in den vorstehenden Formeln für d nur den Durchmesser eines Kreises zu setzen, der mit dem Querschnitte des zu berechnenden Eisenkerns gleichen Flächenraum hat.[1])

Der Werth des Coëfficienten b (Gleichung 4) hängt mit dem magnetischen Maximum zusammen und würde nur dann eine Aenderung erfahren, wenn neuere Untersuchungen einen anderen als den von mir berechneten Werth[2]) für das Maximalmoment der Gewichtseinheit ergeben sollten. Hingegen behalte ich mir vor, die vor der Hand in erster Annäherung ermittelten Zahlenwerthe für a und k (Gleichungen 13 und 12) noch durch weitere Versuche zu prüfen und nöthigenfalls zu corrigiren, wobei ich jedoch hauptsächlich darauf bedacht sein werde, die Formeln für dicke Stäbe (wie sie eben als Magnetschenkel bei Dynamomaschinen vorkommen) mit den Versuchen in Einklang zu bringen, da ich bei dieser Arbeit vornehmlich praktische Bedürfnisse im Auge habe.

In dieser Hinsicht war es bis jetzt sehr schlecht bestellt. Wenn Jemand z. B. gefragt hätte: Wie lang muss ein 9 cm dicker Eisencylinder gemacht werden, wenn derselbe, mit einer Bewickelung von je 16 Windungen für jeden Centimeter seiner Länge, bei einem magnetisirenden Strome von 10 Ampère eine magnetische Sättigung von 30 Proc. erreichen soll? oder: wie gross ist das magnetische Moment (beziehungsweise der Sättigungsgrad), welches (oder welchen) ein 40 cm langer und 8 cm dicker, mit 600 Windungen bewickelter Eisencylinder durch einen Strom von 20 Ampère erreicht? so hätte er mit diesen Fragen Probleme aufgeworfen, welche man mit Hülfe der bisher bekannten empiri-

1) Dies folgt aus den Lehrsätzen IV und V der zweiten Abhandlung meiner electromagnetischen Untersuchungen, p. 781.

2) 212,5 absolute Momenteinheiten des C.-G.-S.-Systems pro Gramm oder 2125 Gauss'sche Einheiten pro Milligramm. Siehe Pogg. Ann. **137**. p. 529. 1869.

schen Formeln (ohne Vorversuche anzustellen oder aufzusuchen und nachzurechnen) auch nicht mit der entferntesten Annäherung zu lösen vermocht hätte; ja, nicht einmal die Grössenordnung wäre man zu bestimmen im Stande gewesen, welcher das einem solchen Zahlenbeispiele entsprechende magnetische Moment angehören dürfte. In der That hätte ja die Lösung solcher Aufgaben entweder die Kenntniss der Coëfficienten der Müller'schen Formel vorausgesetzt oder die Kenntniss des Zahlenwerthes des erst von mir eingeführten Coëfficienten k der Formel 7, in welcher ich zwei Lehrsätze von Dub in eine einzige Gleichung zusammengefasst habe.

Die in der vorliegenden Abhandlung gegebenen Aufschlüsse über diese Coëfficienten gestatten nun die Lösung solcher Aufgaben in einfachster Weise, wie später gezeigt werden soll.

Eine grosse Genauigkeit wird sich dabei freilich nicht erreichen lassen, denn empirische Formeln von solcher Einfachheit, wie die hier zur Anwendung kommenden, können die äusserst verwickelten Beziehungen, nach welchen der Electromagnetismus auch bei gleichen magnetisirenden Kräften von den Abmessungen des Stabes und der Spirale in Wirklichkeit abhängig sein mag, unmöglich in genau zutreffender Weise darstellen, sondern nur im Grossen und Ganzen und in einer ersten Annäherung.

Dies genügt aber auch vollständig für die praktischen Bedürfnisse, welche ich mit dieser Arbeit hauptsächlich berücksichtigt habe, indem ich insbesondere die Möglichkeit anbahnen wollte, den Einfluss der bei den Electromagneten dynamoelectrischer Maschinen in Betracht kommenden constructiven Verhältnisse, und die in solchen Electromagneten bei gewissen Stromstärken voraussichtlich eintretenden Sättigungsgrade der Rechnung zugänglich zu machen. Es werden noch viele experimentelle Arbeiten erforderlich sein, bis man auf diesem Wege erhebliche Erfolge wird erzielen können; aber vor allem musste damit begonnen werden, die in ihrer bisherigen Unbestimmtheit für solche Zwecke ziemlich werthlosen empirischen Gesetze soweit zu vervollständigen und zu

präcisiren, dass sie in **unmittelbar zu ziffermässigen Rechnungen geeigneten Formeln** ausgedrückt sind.

Bevor wir auf die Lösung der oben angeführten Zahlenbeispiele zurückkommen, mögen noch einige Bemerkungen über die Berechnung der magnetischen Sättigung Platz finden.

Wird das Maximalmoment eines Grammes Eisen = 212,5 und das specifische Gewicht desselben = 7,78[1]) angenommen, so ergibt sich für das Maximalmoment $\bar{y}$ eines Eisenstabes von der Länge l und vom Durchmesser d (in Centimetern) der Ausdruck: $\bar{y} = 212{,}5 \times 7{,}78 \times (\pi/4)\, l d^2$, also:

(17) $$\bar{y} = 1298\, l d^2.$$

Bedeutet y, wie bisher, das thatsächlich vorhandene magnetische Moment, so ist $y/\bar{y}$ die Grösse, welche ich den „Sättigungsgrad" genannt habe, und 100 $y/\bar{y}$ die „Sättigung in Procenten". Durch Division der Gleichung 16 durch die Gleichung 17 erhält man für die Sättigung in Procenten, die wir mit p bezeichnen wollen, den Ausdruck:

(18) $$p = 100\, y/\bar{y} = 0{,}0104 \sqrt{l d^{-3}} \,.\, n i.$$

Ist ferner angenommen, dass auf eine Längeneinheit des Cylinders, d. h. auf 1 cm seiner Länge l eine bestimmte Anzahl, z. B. m Windungen kommen sollen, so ist offenbar $n = ml$ zu setzen und:

(19) $$p = 0{,}0104 \sqrt{l^3 d^{-3}} \,.\, m i,$$

oder:

(20) $$l = 21 \left(\frac{p}{m i}\right)^{2/3} d.$$

Diese letztere Formel gibt unmittelbar die Lösung der ersten von den beiden vorstehenden Aufgaben, wenn man $p = 30$, $m = 16$, $i = 10$ und $d = 9$ setzt. Man erhält dann $l = 62$ cm. Ein 9 cm dicker Eisencylinder muss also eine Länge von 62 cm haben, wenn er bei der vorgeschriebenen Bewickelung (die dann $62 \times 16 = 992$ Windungen ausmachen wird) durch einen Strom von 10 Ampère eine magnetische Sättigung von 30 Proc. erreichen soll. Wir setzen bei dieser

1) Denselben Werth hat W. Weber in seinen electrodynamischen Maassbestimmungen für das specifische Gewicht des Eisens angenommen.

Rechnung Proportionalität zwischen Magnetismus und Stromstärke voraus, auf welchen Umstand wir später noch zurückkommen werden.

Zur Berechnung der zweiten Aufgabe hätte man zunächst in Formel 16 $l = 40$, $d = 8$, $n = 600$ und $i = 20$ zu setzen. Man erhält dann $y = 1\,159\,150$ für das Moment. Für das Maximalmoment ergibt sich nach Formel 17 $\overline{y} = 3\,322\,830$, folglich für die Sättigung $p = 35$ Proc.

Die Berechnung von Aufgaben, welche sich auf die magnetische Sättigung beziehen, kann auch mit Hülfe der Müller'schen Formel geschehen, und zwar unabhängig von der Annahme der Proportionalität zwischen Magnetismus und Stromstärke.

Soll die Sättigung $p = 100\, y/\overline{y}$ erreicht werden, so muss $y = (p/100)\,\overline{y}$ sein, folglich nach Formel 15:

$$\frac{p}{100}\,\overline{y} = 14{,}4\, l\, d^2 \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{l}\,.\,ni}{6112\, d^{3/2}}.$$

Nun erhält man aber $\overline{y}$ unter Voraussetzung eines unendlich grossen Werthes von ni, also indem man den Bogen der Tangente $= 90$ setzt, so, dass $y = 14{,}4 \times 90\, l\, d^2$; demnach wird:

$$\frac{p}{100} \times 14{,}4 \times 90\, l d^2 = 14{,}4 l d^2 \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{l}\,.\,ni}{6112\, d^{3/2}},$$

woraus nach einigen Abkürzungen folgende Formeln sich ergeben:

(21) $$p\,\frac{10}{9} \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{l}\,.\,ni}{6112\, d^{3/2}}.$$ (22) $$i = \frac{6112\, d^{3/2}}{n\sqrt{l}} \operatorname{tg} 0{,}9p.$$

Die letztere Formel dient zur Berechnung der zur Erreichung eines gewissen Sättigungsgrades erforderlichen Stromstärke.

Am Schlusse dieser Abhandlung sei mir noch eine Bemerkung gestattet, welche sich auf einen in der „Zeitschrift für Electrotechnik“ vor Kurzem erschienenen Aufsatz: „Beiträge zur Anwendung der Gesetze des Electromagnetismus für praktische Zwecke,“ bezieht. In diesem Aufsatze habe ich gesagt, dass der Werth des Coëfficienten k zwischen 0,1 und 0,2 liege und für dickere Stäbe grösser angenommen

werden müsse, als für dünnere; ebenso, dass der Werth des Coëfficienten *a* mit der Stabdicke innerhalb weiter Grenzen (5500 und 3500) variiren könne. Endlich habe ich in einem Zusatze noch eine Modification der Formel 7 (bezw. 16) angegeben, in welcher ich, abweichend von den Dub'schen Gesetzen, die Potenzen $l^{1,6}$ statt $l^{1,5}$ und $d^{0,7}$ statt $d^{0,5}$ eingeführt habe.

Wie man sieht, habe ich in der vorliegenden Abhandlung diese Annahmen, zu welchen mich die Ergebnisse von Versuchen mit einem sehr grossen Electromagnet veranlasst hatten, seither wieder fallen gelassen. Ich habe mich nämlich überzeugt, dass jene Versuche durch einen Umstand, welchen ich für ganz nebensächlich gehalten hatte, sehr erheblich beeinflusst waren, und habe in der That nach Beseitigung desselben auch bei den dicken Eisenstäben XIII und XIV Resultate erhalten, welche mit der Annahme constanter Werthe für *k* und *a*, sowie mit den beiden Dub'schen Gesetzen recht wohl vereinbar sind. Auf den Umstand selbst, welcher mich irregeführt hatte, werde ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen, wenn die zur näheren Erforschung desselben eingeleiteten Versuche durchgeführt sein werden.

VIII. *Ueber das electrische Leitungsvermögen übersättigter Salzlösungen; von Carl Heim.*

(Aus dem phys. Laborat. der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. V Fig. 8—10.)

In der grossen Reihe von Arbeiten über die galvanische Leitung der Electrolyte sind nur bei einer relativ geringen Anzahl Lösungen von hoher Concentration zur Untersuchung gekommen. Ueber Lösungen im Zustande der Uebersättigung liegen noch weniger Resultate vor. Ich habe nur zwei darauf bezügliche Angaben gefunden.

v. Beetz hat in seiner Untersuchung über das specifische Leitungsvermögen des Zinksulfats[1]) bei den drei letzten

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 117. p. 1. 1862.

Versuchsreihen (mit Nr. 22, 23 und 24 bezeichnet) die Lösungen bis unter den Sättigungspunkt abgekühlt. Die Widerstandscurven zeigen jedoch keine Störung ihres continuirlichen Verlaufes, „und doch war die Flüssigkeit durch und durch erstarrt", wie v. Beetz bemerkt. Auf die von ihm beobachtete Erscheinung soll an einer späteren Stelle eingegangen werden.

Ferner bestimmte F. Kohlrausch[1]) die Leitungsfähigkeit zweier übersättigter Lösungen (Salmiak und Natriumacetat) bei drei, resp. vier Temperaturgraden, fand einen stetigen Verlauf derselben und auch beim beginnenden Auskrystallisiren keine plötzliche Aenderung. Auch auf letzteres Resultat komme ich weiter unten zurück.

Zweck der vorliegenden Arbeit war, zu ermitteln, wie das Leitungsvermögen wässeriger Salzlösungen allgemein sich ändert an der Grenze der Sättigung beim Uebergang in den übersättigten Zustand. Die Untersuchung musste deswegen auf eine Anzahl von Salzen verschiedener Säureradicale ausgedehnt werden.

Es erschien als das Zweckmässigste, die betreffende Lösung, nachdem man sie bis zu einer Temperatur erwärmt hatte, bei der die vorhandene Salzmenge zur Sättigung nicht hinreichte, langsam abzukühlen und während der Abkühlung den Widerstand in kleinen Temperaturintervallen zu bestimmen. Damit sollte fortgefahren werden bis zur Sättigungstemperatur und noch thunlichst weit in den übersättigten Zustand hinein, um auf diese Weise vom Sättigungspunkt aus nach beiden Seiten je ein möglichst grosses Curvenstück zu erhalten.

Es ist klar, dass bei einem Electrolyten, dessen Temperatur sich stetig, wenn auch langsam ändert, von einer scharfen Widerstandsbestimmung nicht die Rede sein kann. Weiter lag es vorläufig nicht in meiner Absicht, die absoluten Werthe der Leitungsfähigkeit der untersuchten Lösungen festzustellen, wozu die verhältnissmässig kurze zur Verfügung stehende Zeit auch kaum ausgereicht haben würde. Nur die

---

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 28. 1879.

Art des Verlaufes der Widerstandscurve in der Nähe des in Rede stehenden Punktes sollte zunächst ermittelt werden. Dementsprechend wurde die Versuchsmethode so eingerichtet, dass sie eine rasche und bequeme Ablesung ermöglichte, und man aus den Resultaten ein zuverlässiges Bild der Aenderung der Leitungsfähigkeit beim Uebergang der Lösung in den übersättigten Zustand erhielt.

Die Lösungen zu verschiedenen Zeiten bei einzelnen constanten Temperaturen zu untersuchen, erschien mir nicht räthlich wegen der Schwierigkeit, eine Flüssigkeit viele Stunden lang im Zustande der Uebersättigung zu erhalten.

Die Widerstandsbestimmung zersetzbarer Leiter ist seit Veröffentlichung der Arbeiten, die F. Kohlrausch theils allein, theils im Verein mit Nippoldt und mit Grotrian ausgeführt hat, eine verhältnissmässig einfache Operation geworden. Für die vorliegende Untersuchung habe ich die von Kohlrausch, Wied. Ann. **11.** p. 653. 1880, beschriebene Einrichtung benutzt. Die „Brückenwalze" gestattet ein rasches Arbeiten, zumal wenn als Stromanzeiger das Telephon dient, das ich der bequemen Handhabung wegen statt des Electrodynamometers anzuwenden genöthigt war. Es wurde so eine Genauigkeit von etwa 1 Proc. erzielt, was zur Erreichung des oben angedeuteten Zweckes ausreichend erschien.

Damit bei der stetig fortschreitenden Abkühlung die abgelesenen Temperaturen auch wirklich die der Lösung waren, und in der Flüssigkeit überall die nämliche Temperatur herrschte, erhielt dieselbe einen möglichst geringen, an allen Stellen gleich grossen Querschnitt. Dies hatte noch den Vortheil, dass die Lösung leicht einige Zeit im Zustande starker Uebersättigung erhalten werden konnte, was beim Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen von beträchtlicher Oberfläche Schwierigkeiten bereitet.[1])

Die zu untersuchenden Lösungen wurden in ein U-förmiges Glasrohr von 100 mm Schenkellänge und 11 mm lichter Weite gebracht. Fig. 8 zeigt dasselbe in $^1/_2$ der natürlichen

1) Vgl. Tomlinson, Proc. Roy. Soc. **26.** p. 523. 1877; **27.** p. 121 u. 129. 1878; **29.** p. 326. 1879.

Grösse. Die Axen der beiden Röhrenschenkel hatten 30 mm Abstand. Als Electroden dienten zwei Platinplatten von 10 mm Durchmesser und 1,5 mm Dicke, in die je ein 2 mm starker Platindraht von 50 mm Länge eingeschraubt war. Um diese solide Verbindung zu ermöglichen, waren Platten und Drähte so dick gewählt.

Die Electroden wurden mittelst sorgfältig bearbeiteter Korke in die U-Röhre eingesetzt und das Ganze mit Schellack gedichtet und isolirt. Das Widerstandsgefäss hing mittelst dreier daran befestigter Drahtarme in einem Glascylinder *BB* (Fig. 9) von 150 mm Durchmesser und 160 mm Höhe. Letzterer stand wiederum in einer grösseren Wanne *MM* aus emaillirtem Eisenblech; dieselbe war 160 mm hoch bei 250 mm Durchmesser. Das Glasgefäss *BB* stand nicht direct auf dem Boden von *MM* auf, sondern war durch ein aus Glasröhren gebildetes Dreieck davon getrennt. Jede der beiden Wannen war mit einer sehr vollkommen functionirenden Rührvorrichtung versehen, die in der Zeichnung weggelassen sind.

Bei der geringen Oberfläche der Electroden war der Einfluss der Polarisation, wie vorauszusehen, nicht unbedeutend. Trotz sorgfältiger Platinirung gelang es nicht, im Telephon ein scharfes Minimum der Tonstärke zu erhalten. Daher musste die Anzahl der Stromwechsel erhöht werden. Dieselbe betrug bei dem benutzten Kohlrausch'schen Inductorium 2×100 bis 2×105 pro Secunde (aus der Tonhöhe bestimmt). Nachdem in den primären Kreis eine selbstunterbrechende Stimmgabel geschaltet war, die den Ton $\bar{c}$ gab, also 256 Unterbrechungen in der Secunde lieferte, bot die Einstellung keine Schwierigkeit mehr.

Die Platinirung der Electroden habe ich vor jedem Versuche erneuert. Wurde dies einmal unterlassen, so war die Einstellung schon merklich unsicher.

Die zu untersuchenden Lösungen wurden durch Abwägen der Bestandtheile in annähernd der gewünschten Concentration hergestellt und dann die gelöste Salzmenge durch Eindampfen im Platintiegel bestimmt, während ich die der gefundenen Concentration entsprechende Sättigungstemperatur

den Landolt-Börnstein'schen Tabellen entnahm. In einigen Fällen habe ich dieselbe auch der Controle wegen direct durch den Versuch bestimmt.

Der Verlauf eines Versuches war folgender. Nachdem die Salzlösung bis etwa 10° über die Temperatur erwärmt war, bei der die Ablesungen beginnen sollten, wurde das ebenfalls erwärmte Widerstandsgefäss gefüllt und die Korke mit den zuvor mit der heissen Lösung benetzten Electroden aufgesetzt. Dabei blieb zwischen Kork und Flüssigkeit eine 1 cm hohe Luftschicht; die ebenfalls platinirten Platinstiele der Electroden tauchten je 15 mm in die Lösung ein. Unmittelbar darauf wurde in den Platintiegel eine entsprechende Menge der Lösung gegeben, der Tiegel bedeckt und sofort gewogen. Während der Wägung hing das Widerstandsrohr in einem Bade von warmem Wasser. Nachdem es alsdann mit Schellack verschlossen, auch die herausragenden Zuleitungsdrähte auf etwa 5 cm damit überzogen waren, wurde es in das innere Gefäss *BB* eingesetzt.

Das letztere war mit Kochsalzlösung gefüllt, während die äussere Wanne Wasser enthielt. Beide Bäder waren vorher 5—10° über die Temperatur erwärmt, bei der der Versuch beginnen sollte. Das Gefäss *BB* wurde mit einem Filzdeckel geschlossen, der Oeffnungen für die Electroden, den Rührer und das Thermometer besass. Ich benutzte ein in Zehntelgrade getheiltes Geissler'sches Normalthermometer, dessen Gefäss zwischen die beiden Schenkel des U-Rohres in halber Höhe desselben zu stehen kam.

Das äussere Kühlgefäss *MM*, an seinem Umfange und am Boden ebenfalls mit Filz umkleidet, stand mit der Wasserleitung in Verbindung, derart, dass Zu- und Abfluss vom Platze des Beobachters aus regulirt werden konnten. Durch das langsam zuströmende kalte Wasser wurde die Temperatur des äusseren Bades allmählich erniedrigt, unter fortwährendem Rühren in beiden Gefässen.

Hatte die Salzlösung die Temperatur, bei der die Ablesungen beginnen sollten, fast erreicht, so wurde, während das Contactröllchen der Brückenwalze auf der Mitte des Messdrahtes stand, der eingeschaltete Rheostatenwiderstand

dem augenblicklichen Widerstand der Versuchsflüssigkeit bis auf etwa 1 S.-E. gleich gemacht und dann, wenn unter fortgesetztem Rühren die gewünschte Temperatur erreicht war, durch Drehen der Walze die feinere Einstellung bewerkstelligt. Ich erreichte so, dass die Widerstände der beiden Theile des Messdrahtes stets nahe gleich, die Einstellung also möglichst scharf war.

Der Widerstand wurde dann von 2 zu 2° wieder bestimmt, und dabei immer nur während der kurzen Zeit der Einstellung mittelst des Telephons mit dem Rühren ausgesetzt. So hatte man in allen Theilen des Widerstandsgefässes zuverlässig die gleiche Temperatur, und bei der geringen Geschwindigkeit der Abkühlung und dem kleinen Querschnitt der Flüssigkeit konnte dieselbe von der am Thermometer abgelesenen nur sehr wenig verschieden sein. Ein Versuch, bei dem das ganze durchmessene Temperaturintervall 60° betrug, dauerte durchschnittlich vier Stunden, sodass die Abkühlung in vier Minuten um 1° fortschritt. Die jedesmalige Einstellung erforderte zehn Secunden.

Später erschien es jedoch zweckmässiger, nur von 5 zu 5° abzulesen; durch passende Regulirung des Wasserzuflusses wurde erreicht, dass zwischen zwei Ablesungen raschere, in der Nähe einer Beobachtungstemperatur jedoch eine sehr langsame Abkühlung stattfand, damit der erhaltene Werth dem wirklichen Widerstand der Lösung bei dieser Temperatur möglichst nahe kam. Dieses Verfahren ist bei dem grösseren Theile der Versuche angewandt worden, nachdem einmal durch die Vorversuche das Hauptresultat der Untersuchung (s. p. 652) festgestellt war.

Das Leitungswasser hatte 7°. Mit Hülfe desselben wurde das äussere Bad bis auf 10° abgekühlt, dann wurde Eiswasser, darauf Eis zugesetzt und eventuell zuletzt eine Kältemischung aus Schnee und Kochsalz angewandt. Nachdem durch Vorversuche einige Uebung erlangt war, konnte die Geschwindigkeit der Abkühlung während der ganzen Versuchsdauer ohne Schwierigkeit annähernd constant erhalten werden.

Nach der vorstehend beschriebenen Methode sind fünf

Salze untersucht worden: drei Sulfate, ein Carbonat und ein Chlorid. Es war beabsichtigt, die Versuche noch auf einige weitere Substanzen auszudehnen, allein anderweitige Umstände machten einen vorläufigen Abschluss nothwendig. Auch dürfte das vorliegende Material wohl genügen, um einen allgemeinen Schluss auf das Verhalten jeder übersättigten Lösung zu gestatten.

Ich habe in den unten folgenden Tabellen, um nicht zu viele Zahlen zu bringen, für jedes Salz nur die Beobachtungen je eines Versuches, und zwar — mit Ausnahme des Zinksulfats — nur bei einer Concentration mitgetheilt. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass fast jede einzelne Lösung mehrmals zur Untersuchung kam; die correspondirenden Versuche ergaben in den angeführten Genauigkeitsgrenzen gut übereinstimmende Resultate.

Unter den Curven Fig. 10 finden sich auch die wichtigeren Resultate der hier fehlenden Bestimmungen.

Es sind nur die beobachteten Widerstände (bezogen auf Quecksilber als Einheit) und nicht die Leitungsfähigkeiten angegeben, weil, wie schon bemerkt, die Versuchsmethode die absoluten Werthe nicht gut zu bestimmen gestattete, und es sich zunächst ja nur um die Ermittelung der relativen Aenderungen des specifischen Leitungsvermögen handelte. Und diese können aus den Widerstandscurven mit genügender Deutlichkeit erkannt werden.

Gleichwohl habe ich zur Controle meiner Versuche das benutzte Widerstandsgefäss mittelst Kohlrausch'scher Normal-Kochsalzlösung[1]) mehrmals geaicht, wobei die Electroden bis zu zwei auf den Schenkeln des Gefässes eingeritzten Marken eingesenkt und in dieser Stellung durch die Schellackdichtung unverrückbar festgehalten wurden. Dies geschah in derselben Weise bei allen Versuchen, sodass es möglich war, die Resultate durch Vergleichung mit denen anderer Beobachter zu controliren.

Die für Zinkvitriol erhaltenen Werthe stimmten mit den nach der v. Beetz'schen Formel:

---

1) Vgl. F. Kohlrausch, Wied. Ann. 6. p. 51. 1879.

$$l_{20^0} = 0{,}000\,000\,124 + 0{,}000\,000\,413\,1\,p - 0{,}000\,000\,007\,874\,p^2 + 0{,}000\,000\,000\,050\,79\,p^3$$ [1])

berechneten innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenzen überein; ebenso die Resultate von den übrigen Salzen mit den theils aus Kohlrausch's Versuchen interpolirten, theils nach der Formel:

$$k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechneten Zahlen (wo k_0 und k_t die Leitungsfähigkeit bei 0, resp. t^0, α und β Constanten).

Die folgenden Tabellen enthalten in der mit t bezeichneten Columne die Ablesungstemperaturen, unter W die zugehörigen, auf Quecksilber bezogenen Widerstände der Lösungen.

Zinksulfat

gesättigt bei 42,8°.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 65,01).

t	W	t	W	t	W
60°	208,3	40°	322,0	20°	590,8
58	216,4	38	339,1	17	656,3
56	223,9	36	356,7	16	679,7
54	232,9	34	378,3	14	735,7
52	244,0	32	398,9	12	796,3
50	255,2	30	429,2	10	858,7
48	266,1	28	457,8	8	938,5
46	279,0	26	485,0	6	1005,1
44	292,2	24	516,4	5	1049,7
42	306,5	22	552,2		

Zinksulfat

gesättigt bei 8,6₀.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 47,65).

t	W	t	W	t	W
45°	215,7	12°	496,6	1°	716,3
40	237,9	10	530,3	0	744,7
35	263,6	9	548,3	−2	800,0
30	296,0	8	565,7	4	862,5
25	335,7	7	586,9	6	941,8
20	383,8	6	606,9	7	984,1
15	452,4	4	652,9		

1) wobei l_{20^0} die Leitungsfähigkeit bei 20°, p den Salzgehalt auf 100 Theile Wasser bedeutet.

Natriumsulfat.

gesättigt bei 19,7°.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 19,07).

t	*W*	*t*	*W*	*t*	*W*
45°	105,3	19°	178,4	0°	308,2
40	114,9	18	183,1	−2	326,0
35	125,8	16	193,0	4	356,8
30	138,7	14	203,8	7	399,0
25	154,7	10	227,5	8	414,5
22	165,7	7	248,0	9,5	438,8
20	174,3	3	280,0	9,8	Kryst.

Magnesiumsulfat

gesättigt bei 40,6°.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 45,87).

t	*W*	*t*	*W*	*t*	*W*
60°	223,2	35°	381,5	14,5	735,0
55	243,6	30	442,5	10	877,0
50	268,4	25	514,4	5	1087,6
45	299,4	20	605,7	4	1136,7
40	336,3				

Natriumcarbonat

gesättigt bei 21,1°.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 27,05).

t	*W*	*t*	*W*	*t*	*W*
50°	88,0	35°	123,0	15°	218,6
48	91,3	30	139,6	10	260,2
44,5	98,2	25	160,2	5	316,4
40	109,8	20	186,1		

Calciumchlorid

gesättigt bei 18,2°.
(Salzgehalt auf 100 Theile Wasser: 71,50).

t	*W*	*t*	*W*	*t*	*W*
40°	111,6	15°	203,4	−1,5°	342,5
35	124,0	10	234,8	2,5	356,4
30	138,4	5	272,6	3,5	369,7
25	155,6	3,5	286,1	4,5	383,6
20	176,5	−0,5	330,3	4,9	Kryst.

In den beigegebenen Widerstandscurven ist der Punkt der Sättigung durch eine punktirte verticale Linie markirt.

Die mitgetheilten Beobachtungszahlen und die daraus construirten Curven lassen klar erkennen, dass bei keiner der untersuchten Salzlösungen, während sie in den übersättigten Zustand übergeht, eine plötzliche Aenderung des specifischen Leitungsvermögens eintritt. Die Widerstandscurven verlaufen durchaus continuirlich. Es ist nicht möglich, aus dem blossen Aussehen der Curve darauf zu schliessen, ob und von welcher Stelle an die Lösung übersättigt war. Die Werthe der Leitungsfähigkeit der übersättigten Lösung lassen sich mit genügender Annäherung mittelst der Kohlrausch'schen Formel (vgl. p. 650):

$$k_t = k_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$$

berechnen bei Benutzung der gleichen Werthe der Coëfficienten, wie man sie für die ungesättigte Lösung erhielt.

Bei den geringen Flüssigkeitsmengen, mit denen gearbeitet wurde, und der kleinen Oberfläche der Lösung bot es keine Schwierigkeit, die Beobachtungen bis weit in den übersättigten Zustand hinein fortzusetzen. Spontane Krystallisation trat nur selten ein, und zwar meist bei Temperaturen unter 0°. Dieselbe zeigte sich durch ein plötzliches starkes Ansteigen des Widerstandes an, der in einigen Fällen innerhalb einer Minute sich verdreifachte.

Wie schon p. 643 bemerkt, hat v. Beetz einige seiner Zinksulfatlösungen auch bei Temperaturen unterhalb des Sättigungspunktes untersucht. Seine Versuchsreihen 23 und 24 sind mit Lösungen von 53,9, resp. 60,8 Theilen Salz in 100 Theilen Wasser angestellt, Concentrationen, welche mit denen von zweien meiner Lösungen zufällig nahe übereinstimmen. Vergleicht man die Widerstandscurven, insbesondere die der Beetz'schen Lösung 23, die er bis 0° abkühlte, so zeigen dieselben genau den gleichen Verlauf, wie meine Curven für die entsprechenden Salzgehalte. Allein v. Beetz bemerkt (p. 18), seine Lösungen 23 und 24 seien erstarrt gewesen. Dagegen stieg bei meiner Lösung von 54,79 Proc. Salzgehalt der Widerstand, als Krystallisation eintrat, rasch

auf mehr als das Doppelte, während im übrigen die Curve mit der Beetz'schen Curve Nr. 23 übereinstimmt.

Die beiderseitigen Resultate enthalten somit einen Widerspruch. Thatsächlich habe ich mich überzeugt durch wiederholtes Lüften des Filzdeckels und Beleuchten des Widerstandsgefässes, dass die Lösung bis zur letzten Ablesung (bei + 1°) flüssig blieb; die Krystallisation, die sich rasch durch die ganze Flüssigkeit verbreitete und dieselbe in einen Brei von seifenartiger Consistenz verwandelte, fand erst bei 0° statt. Es ist wohl anzunehmen, dass die Beetz'sche Lösung erst am Ende seines Versuches, nach der letzten Ablesung krystallisirt ist.

Andererseits sei erwähnt, dass W. Kohlrausch[1]) beim Erstarren des geschmolzenen Jodsilbers keine plötzliche Widerstandszunahme beobachtet hat.

F. Kohlrausch fand bei übersättigten Lösungen von Salmiak und essigsaurem Natron (p. 644) ebenfalls stetigen Verlauf der Leitungsfähigkeit an der Grenze des übersättigten Zustandes. Dass er selbst bei Beginn der Krystallisation keine sehr auffallende Aenderung beobachtete, hat einmal darin seinen Grund, dass seine Lösungen erst relativ wenig übersättigt waren, dann aber in der Art und Weise, wie die Krystallbildung erfolgt. Denn da dieselbe stets von einem einzigen Punkte aus, dem Punkt, an dem die erste regelmässige Aggregirung von Salzmolecülen zu festen Krystallindividuen beginnt, durch die ganze Masse sich verbreitet, so kann von einer sprungartigen Widerstandszunahme gewöhnlich nicht die Rede sein. Höchstens in dem Fall, dass eine sehr stark gesättigte Lösung krystallisirt, bei welcher die Krystallisation so rasch fortschreitet, dass während dessen die Temperatur nicht sinkt, oder gar trotz der Wärmeabgabe nach aussen etwas ansteigt.

Im allgemeinen wird jedoch nur die Leitungsfähigkeit rascher abnehmen, als in dem Fall, wo die Lösung flüssig bleibt, um so rascher, je weiter unter den Sättigungspunkt sie abgekühlt ist, sodass sie sich in ihrem Verlauf dem Gesetz der Formel: $k_t = k_0(1 + \alpha t + \beta t^2)$ nicht mehr fügt.

1) W. Kohlrausch, Wied. Ann. 17. p. 647. 1882.

Das durch die mitgetheilten Versuche festgestellte Verhalten übersättigter Salzlösungen bezüglich der Leitungsfähigkeit, das, wie erwähnt, für einige wenige Substanzen in der Hauptsache schon bekannt war und hier bei einer grösseren Anzahl von Salzen nachgewiesen worden ist, bietet nichts Ueberraschendes. Es war im Gegentheil vorauszusehen, wenn man sich die sonstigen Eigenschaften einer übersättigten Lösung vergegenwärtigte. Dieselbe unterscheidet sich in ihrem Aussehen bekanntlich in nichts von der ungesättigten. Selbst unter dem Mikroskop können ausgeschiedene feste Theilchen nicht wahrgenommen werden; Dichte und Viscosität ändern sich stetig beim Ueberschreiten des Sättigungspunktes; man hat also keinen Grund zu der Vermuthung, dass der Leitungswiderstand eine plötzliche rasche Zunahme erfahren soll.

Gay-Lussac[1]) nahm an, dass eine übersättigte Lösung sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes befinde, der bestehen bleibt infolge einer gewissen Trägheit der Molecüle, eines passiven Widerstandes, den sie jeder Aenderung ihres Zustandes entgegensetzen.

Diese Hypothese würde zur Erklärung unseres obigen Resultates ausreichen; weit ungezwungener jedoch lässt sich damit die Ansicht von Loewel[2]) in Einklang bringen, zu der derselbe bei seinen eingehenden Untersuchungen übersättigter Lösungen des Natriumsulfats gelangt ist. Loewel fand, dass die drei Modificationen, in denen dieses Salz krystallisirt: mit 10 Molecülen Wasser, mit 7 Molecülen und als wasserfreies Salz, verschiedene Löslichkeit besitzen. Entgegen der Meinung Gay-Lussac's, dass beim Auflösen des krystallisirten Salzes die einzelnen Molecüle ihr Krystallwasser behalten, also auch noch im flüssigen Zustande in der Form $Na_2SO_4 + 10H_2O$, resp. $Na_2SO_4 + 7H_2O$ vorhanden sind, schliesst Loewel aus seinen Versuchen, dass beim Uebergang in den flüssigen Zustand unter allen Umständen die wasserhaltigen Molecüle zerfallen, man also stets wasserfreies Salz in Lösung hat.

1) Gay-Lussac, Ann. de chim. et de phys. **11.** p. 304. 1819.
2) Loewel, Ann. de chim. et de phys. (3) **49.** p. 32. 1857.

Was die Constitution dieser Salzmolecüle in der Lösung betrifft, so gelangt Loewel zu der Annahme, dass dieselbe sich von der des Salzes mit $10 H_2O$ sowohl, als der mit $7 H_2O$. als auch von der des wasserfrei krystallisirenden Salzes unterscheide. Sie lasse sich nicht näher bestimmen, und er schlägt daher vor, sie „moleculare Constitution des Natriumsulfats in Lösung“ zu nennen. Je nach den Bedingungen. unter denen man eine heiss gesättigte Lösung erkalten lässt: ob unter Luftabschluss oder bei Luftzutritt, ob unter Erschütterung oder bei ruhigem Stehen, ob man endlich Krystalle der einen oder anderen Modification damit in Berührung bringt, scheidet sich das Salz in einer der verschiedenen Formen ab.

Kühlt man in verschlossenen, ruhig stehenden Gefässen ab, so kann die Lösung bis zu Temperaturen unter 0^0 flüssig bleiben; man hat es jedoch dann nicht mit einer übersättigten Lösung im eigentlichen Sinn des Wortes zu thun; eine solche gibt es, nach Loewel's Annahme, streng genommen nicht. Sondern die Salzmolecüle besitzen die „Constitution des Natriumsulfats in Lösung“, und es scheidet sich das Salz, wenn die Temperatur genügend erniedrigt wird, in der Form aus, die bei niederen Temperaturen die grösste Löslichkeit besitzt.

Ueberträgt man diese Annahme, die durch Loewel's Versuchsresultate grosse Wahrscheinlichkeit gewinnt, auch auf andere Salze, so erklärt sich damit die Stetigkeit in der Aenderung des Leitungsvermögens auf einfache Weise. Die Constitution der in Lösung befindlichen Molecüle bleibt stets die gleiche, solange alles Salz sich noch im flüssigen Zustande befindet, einerlei, ob man es mit einer verdünnten, concentrirten oder sogenannten übersättigten Lösung zu thun hat. Eine Ursache zu irgend welcher Unregelmässigkeit im Fortschreiten der Widerstandsänderung ist nirgend vorhanden, und das Leitungsvermögen bei irgend einer Temperatur, im Gebiete des ungesättigten sowohl als des übersättigten Zustandes lässt sich mit Hülfe der gleichen empirischen Formel ermitteln.

Dass dies der Fall ist, haben die oben mitgetheilten Ver-

suche für eine kleine Anzahl von Salzen dargethan; doch der Schluss erscheint berechtigt, dass alle Salze, die wasserhaltige Krystalle bilden, sich analog verhalten. Eine Ausdehnung der Versuche auf weitere Substanzen, speciell auch auf organische Salze, dürfte sich verlohnen.

Anmerkung. Bei einem der Versuche mit Natriumsulfat, bei dem eine Lösung von 47,3 Theilen (wasserfreiem) Salz in 100 Theilen Wasser untersucht wurde, fand in dem Temperaturintervall von + 10 bis 4° Krystallbildung statt, die ich erst am Schlusse des Versuchs bemerkte. In der Biegung des Widerstandsgefässes fanden sich einige wenige Krystalle von zusammen etwa $1^1/_2$ ccm Volum. Dieselben hatten sich ganz allmählich gebildet, und ohne Zweifel ist die stärkere Krümmung an der betreffenden Stelle der zugehörigen Curve (s. Fig. 10) auf diese Ursache zurückzuführen. Die Krystallform war die des Salzes mit 7 Molecülen Wasser. Als ich dann nach dem Oeffnen der Widerstandsröhre ein Kryställchen des Salzes mit 10 Wasser hineinwarf, erstarrte rasch die ganze übrige Masse in dieser letzteren Modification. Die hier beobachtete Art der Bildung der Form mit $7H_2O$ stimmt aber vollständig überein mit den Angaben von Loewel über die Bedingungen, unter denen man diese Modification des Natriumsulfats erhält.[1])

Die vorstehende Untersuchung wurde vor Jahresfrist im physikalischen Institut der technischen Hochschule zu München ausgeführt, dessen Vorsteher, der leider in diesen Tagen dahingeschiedene Prof. Dr. W. von Beetz, mich durch die Anregung zu dieser Arbeit und die Liberalität, mit der er mir die Mittel seines Laboratoriums zur Verfügung stellte, zu grossem Danke verpflichtet hat.

1) Vgl. die citirte Abhandlung l. c. p. 53.

IX. *Vergleichung der Methoden von E. du Bois-Reymond und H. S. Carhart mit der electrometrischen Methode zur Messung electromotorischer Kräfte; von W. von Uljanin.*

Aus dem phys. Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

In neuerer Zeit kommt zur Vergleichung electromotorischer Kräfte das Electrometer immer mehr zur Anwendung, da das Arbeiten mit demselben durch Einführung der Trockensäulen von Prof. v. Beetz so sehr vereinfacht ist. Auch verdient die electrostatische Methode vor jeder anderen, bei welcher Stromschluss stattfindet, entschieden den Vorzug, weil bei ihr jede Polarisation ausgeschlossen ist. Da aber die meisten früheren Messungen nach der von Poggendorff herrührenden Compensationsmethode ausgeführt worden sind, und diese in Fällen, wo ein Electrometer nicht bereit steht, oder z. B. in der Technik nicht anwendbar ist, immer noch gebraucht werden muss, so schien es interessant, beide Methoden bezüglich ihrer Genauigkeit miteinander zu vergleichen.

Die Compensationsmethode wurde in der von du Bois-Reymond angegebenen Form geprüft. Aus der Theorie derselben geht hervor[1]), dass sie dann am empfindlichsten ist, wenn die Differenz der electromotorischen Kräfte der compensirenden Säule E und der compensirten Säule e am grössten und die Widerstände R, r, ϱ (Fig. 1) am kleinsten sind. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass E constant bleibt, was nie ganz der Fall ist, und dass e, das nicht constant zu sein braucht, sich deshalb nicht ändert, weil der Strom in diesem Zweige AGC compensirt wird. Bevor man aber den Nullpunkt C gefunden hat, geht bei jedem Stromschluss ein Strom durch diesen

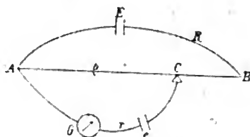


Fig. 1.
Widerstände:
R im Zweige $AEBC$
r „ „ $AGeC$
ϱ „ „ AC

---

1) E. du Bois-Reymond, Wiedemann's Electricität I. p. 636.

Zweig, der eine Aenderung der electromotorischen Kraft e verursacht. Diese durch die Polarisation hervorgebrachten Aenderungen von E und e werden um so kleiner, je grösser die Widerstände R und r in diesen Zweigen sind. Die Aufgabe bestand also darin, den Genauigkeitsgrad der Methode für verschiedene Widerstände R und r zu bestimmen.

Die Messungen geschahen für drei Elemente: 1. ein gewöhnliches Daniellelement mit Thonzelle und verdünnte Schwefelsäure, 2. ein Leclanchéelement (I) mit Cylinder aus Braunstein und Kohle; dieses Element wurde nach seiner Füllung zur Erzeugung eines lange dauernden, ziemlich dichten Stromes gebraucht, weshalb auch seine electromotorische Kraft durchweg sehr gering erscheint, 3. ein zweites Leclanchéelement (II), dessen Thoncylinder mit Braunstein und Kohle gefüllt war. Diese Elemente wurden mit einem Daniell'schen Normalelement verglichen; letzteres enthielt concentrirte Zinkvitriollösung, und seine beiden Flüssigkeiten waren durch eine unten mit Pergamentpapier verschlossene und mit derselben Zinkvitriollösung gefüllte Heberröhre verbunden.

Zur Compensation diente der Universalcompensator von Prof. v. Beetz[1]), als compensirende Säule ein Groveelement mit einer Zinkoberfläche von 435 qcm. Das Heranrücken zum Nullpunkte C geschah immer von derselben Seite her, und zwar so, dass im Zweige AGC der Strom der compensirenden Säule E überwog. Der momentane Stromschluss geschah durch Quecksilber. Einer jeden solchen Bestimmung ging eine Messung derselben electromotorischen Kraft mit dem Electrometer unmittelbar voraus. Die Zeit zwischen zwei derartigen Versuchen betrug nur so viel, als nöthig war, um mittelst einer Wippe die zwei zu vergleichenden Elemente in den Zweig AGC einzuschalten und das Fernrohr vom Electrometer auf das Galvanometer zu richten. Das Electrometer war ein Edelmann'sches; da bei demselben infolge des grossen Trägheitsmomentes der Nadel die Einstellung nicht abgewartet werden konnte, wurde sie aus drei aufeinander folgenden Umkehrpunkten bestimmt. Aus zahl-

1) v. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 1. 1878.

reichen vorausgegangenen Versuchen wurde gefunden, dass die mit dem Electrometer erhaltenen Werthe beim Vergleich des oben erwähnten Normalelementes mit einem Trockenelement von Prof. Dr. v. Beetz unter sich bis auf 0,2 bis 0,3 Proc. übereinstimmen. Darin sind natürlich auch die eventuellen Aenderungen der electromotorischen Kräfte der zwei Elemente enthalten.

Zunächst wurde der Widerstand r im compensirten Zweige geändert, während der Widerstand R im compensirenden Zweige immer gleich, und zwar möglichst klein war. Da das Normalelement einen inneren Widerstand von 244 S.-E. besass, die drei zu messenden Elemente aber einen verhältnissmässig sehr geringen, so wurden zu den letzteren immer 244 S.-E. mehr eingeschaltet, als zum Normalelement, damit bei beiden Elementen, die miteinander verglichen wurden, der Widerstand r ungefähr gleich sei. Zum Normalelement wurden nach einander folgende Widerstände eingeschaltet: 0, 100, 200, 300, 400 S.-E. und demzufolge zu den zu messenden Elementen die Widerstände 244, 344, 444, 544, 644. Zählt man noch dazu den Widerstand des Galvanometers und der Leitung, der 43 S.-E. betrug, so war der ganze Widerstand r in den fünf erwähnten Fällen 287, 387, 487, 587, 687 S.-E.

Die Aenderung des Widerstandes R im compensirenden Zweige konnte nur in viel geringerem Maasse vorgenommen werden. Man sieht aus der Formel[1]) für das Verhältniss zweier electromotorischer Kräfte e_1 und e_2, für welche die Widerstände $\varrho_1\ \varrho_2$ und $R_1\ R_2$ (Fig. 2) sind, nämlich:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{\varrho_1(\varrho_2 + R_2)}{\varrho_2(\varrho_1 + R_1)},$$

dass $e_1/e_2 = \varrho_1/\varrho_2$ wird, wenn $\varrho_1 + R_1 = \varrho_2 + R_2$, d. h. wenn der Widerstand im Stromkreise $ACBEA$ beim Compensiren beider Elemente gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, so

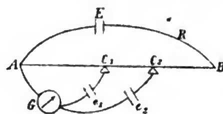


Fig. 2.

Widerstände:

bei den Elementen	e_1	e_2
im compensirenden Zustande	$R_1[AEBC_1]$	$R_2[AEBC_2]$
im compensirten Zustande	$\varrho_1[AC_1]$	$\varrho_2[AC_2]$

1) v. Beetz, Wied. Ann. **3.** p. 1. 1878.

müssen ausser ϱ_1 und ϱ_2 noch R_1 und R_2 bestimmt werden, welche den inneren Widerstand der compensirenden Säule E enthalten; eine solche Messung zu umgehen, ist immer für die Genauigkeit von Vortheil. Die beiden Nullpunkte C_1 und C_2 für die beiden Elemente e_1 und e_2 können sich bei gleichbleibendem Widerstande im Kreise $ACBEA$ nur dann auf dem Compensatordrahte befinden, wenn die electromotorischen Kräfte der beiden Elemente nicht zu sehr voneinander verschieden sind, und der Widerstand R nicht zu gross gemacht wird. Denn mit wachsender Differenz der electromotorischen Kräfte e_1 und e_2 und mit wachsendem Widerstande R nimmt der Abstand der zwei Nullpunkte C_1 und C_2 zu. Daher konnte beim Leclanchéelement II infolge seiner hohen electromotorischen Kraft der Widerstand R gar nicht vergrössert werden. Beim Daniellelement und Leclanchéelement I wurde R von 0,5 bis 3,5 geändert, während der Widerstand r im compensirten Zweige immer 487 S.-E. betrug.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate. Die Zahlen in Spalte 2 und 3 bedeuten die electromotorische Kraft des betreffenden Elementes, bezogen auf das Normalelement (dieses = 1 gesetzt). Unter der Spalte 4 ist immer das Mittel aus den Procentbeträgen der vier Differenzen angeführt.

Was die Reihenfolge der Versuche betrifft, so wurden die Messungen immer abwechselnd an den drei Elementen ausgeführt, sodass die Tab. I für die drei Elemente gleichzeitig entstand. Dass die verschiedenen Werthe der electromotorischen Kräfte, hauptsächlich des Daniellelementes, unter sich wenig übereinstimmen, kommt daher, dass die Elemente bei den verschiedenen Messungen nicht immer gleich waren.

Tabelle I.

1. Daniell. $R = 0{,}5$ S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz	1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
287	1,0534	1,0761	+0,0227	387	1,0543	1,0593	+0,0050
	1,0572	1,0652	+0,0080		1,0541	1,0661	+0,0120
	1,0626	1,0645	+0,0019		1,0483	1,0445	−0,0038
	1,0503	1,0491	−0,0012		1,0395	1,0429	+0,0034
			0,80%				0,58%

1. Daniell. R = 0,5 S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
487	1,0580	1,0539	−0,0041
	1,0665	1,0581	−0,0084
	1,0588	1,0435	−0,0152
	1,0836	1,0862	+0,0026
			0,71%
587	1,0711	1,0661	−0,0050
	1,0527	1,0510	−0,0017
	1,0913	1,0833	−0,0080
	1,0854	1,0844	−0,0010
			0,36%
687	1,0657	1,0554	−0,0102
	1,0586	1,0652	+0,0066
	1,0428	1,0452	+0,0024
	1,0571	1,0406	−0,0165
			0,85%

2. Leclanché I. R = 0,5 S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
287	0,8883	0,8955	+0,0072
	0,8836	0,9012	+0,0176
	0,9788	0,9734	−0,0054
	0,9620	0,9718	+0,0098
			1,07%
387	1,0108	1,0193	+0,0085
	1,0220	1,0147	−0,0073
	1,0248	1,0248	±0,0000
	1,0398	1,0222	−0,0176
			0,81%
487	1,0365	1,0323	−0,0042
	1,0388	1,0326	−0,0062
	1,0246	1,0244	−0,0002
	1,0137	1,0204	+0,0067
			0,42%

2. Leclanché I. R = 0,5 S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
587	1,0550	1,0492	−0,0048
	1,0405	1,0517	+0,0111
	1,0214	1,0131	−0,0084
	1,0127	1,0069	−0,0054
			0,73%
687	1,0644	1,0579	−0,0065
	1,0081	1,0044	−0,0037
	1,0185	1,0045	−0,0140
	1,0089	1,0106	+0,0017
			0,63%

3. Leclanché II. R = 0,5 S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
287	1,4074	1,4165	+0,0091
	1,4403	1,4249	−0,0155
	1,4219	1,4065	−0,0154
	1,4140	1,4080	−0,0070
			0,82%
387	1,4168	1,3989	−0,0179
	1,4148	1,4001	−0,0146
	1,4153	1,3932	−0,0221
	1,4174	1,3957	−0,0218
			1,34%
487	1,4215	1,4020	−0,0195
	1,4168	1,4024	−0,0143
	1,4216	1,3969	−0,0246
	1,4268	1,3968	−0,0300
			1,55%
587	1,4164	1,3994	−0,0171
	1,4170	1,3910	−0,0260
	1,4044	1,3879	−0,0165
	1,4154	1,3883	−0,0271
			1,53%

3. Leclanché II. R = 0,5 S.-E.

1. r	2 Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
687	1,4265	1,4004	−0,0261
	1,4151	1,3865	−0,0286
	1,4107	1,3913	−0,0194
	1,4154	1,3884	−0,0270
			1,78%

Tabelle II.

1. Daniell. $r = 487$.

1. R	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
0,5	Vergl. Tab. I.		0,71%
1,5	0,9905	1,0042	+0,0037
	1,0072	1,0046	−0,0026
	1,0123	1,0099	−0,0024
	1,0048	1,0070	+0,0022
			0,27%
2,5	1,0292	1,0352	+0,0060
	1,0061	1,0044	−0,0017
	1,0083	0,9945	−0,0038
	1,0285	1,0219	−0,0066
			0,45%
3,5	1,0247	1,0222	−0,0025
	1,0456	1,0299	−0,0157
	1,0384	1,0336	−0,0048
	1,0410	1,0361	−0,0049
			0,67%

2. Leclanché I. $r = 487$.

1. R	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
0,5	Vergl. Tab. I.		0,42%
1,5	1,0122	1,0061	−0,0061
	1,0164	1,0059	−0,0105
	1,0128	1,0065	−0,0063
	1,0220	1,0036	−0,0184
			1,02%
2,5	1,0325	1,0225	−0,0100
	1,0083	1,0088	+0,0005
	1,0176	1,0159	−0,0017
	1,0415	1,0315	−0,0100
			0,54%
3,5	1,0253	1,0302	+0,0049
	1,0399	1,0334	−0,0065
	1,0521	1,0472	−0,0049
	1,0588	1,0554	−0,0034
			0,47%

Die Procentbeträge der Differenzen ändern sich, wie man sieht, ziemlich unregelmässig. Das kommt daher, dass offenbar die Anzahl der stattgehabten Stromschlüsse beim jedesmaligen Compensiren auf das Resultat von weit grösserem Einflusse ist, als die Aenderung der Widerstände. Trotz der grössten Sorgfalt lässt sich eben der Nullpunkt nicht immer gleich schnell finden. Dennoch sieht man z. B. aus Tabelle I, dass beim Daniellelement die beste Uebereinstimmung bei beiden Messungsarten für den Widerstand $r = 587$ stattfindet. Das Leclanchèelement I zeigt eine regelmässigere Aenderung und hat das Minimum der Differenz für den Widerstand $r = 487$. Das Leclanché II zeigt eine ganz regelmässige Zunahme der Differenz bei wachsendem Widerstand; für den kleinsten Widerstand sind die Resultate am besten.

Ausserdem habe ich einige Messungen eines Smee-Elementes bei verschiedenem Widerstande ausgeführt, um die Methode auch für ganz inconstante Ketten zu prüfen. Das Mittel aus den Differenzen beträgt 1,12 Procent.

Im allgemeinen kann man daraus schliesen, dass bei

Messungen nach der Compensationsmethode weniger auf die zu wählenden Widerstände, als darauf zu achten ist, dass die beiden zu vergleichenden Elemente auf möglichst gleiche Weise compensirt werden.

Bedenkt man schliesslich, dass die aus den Tabellen ersichtlichen Differenzen zwischen beiden Methoden nicht ausschliesslich der Compensationsmethode zur Last zu legen sind, sondern dass 0,2—0,3 Proc. auf die electrostatische Messung fallen können, so sieht man, dass man mittelst der Compensationsmethode sehr genaue Messungen auszuführen imstande ist.

Eine im Jahre 1884 erschienene Arbeit H. S. Carhart's[1]), in welcher er absolute Messungen des Daniellelementes für verschiedene Concentrationen des Zinkvitriols mittheilt, veranlasste meinen jetzt verstorbenen, hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, mir auch die Prüfung der von Carhart gebrauchten Methode anzurathen. Der Grund hiervon war, dass Hr. Carhart Werthe angibt, die bedeutend grösser sind, als diejenigen anderer Beobachter.

Die einzige Aenderung, die Hr. Carhart an der Poggendorff'schen Methode vorgenommen, ist, dass er im Zweige des compensirenden Elementes zur Strommessung anstatt eines Galvanometers ein Silbervoltameter einschaltet und zehn Minuten lang durch Höher- oder Tieferstellen der Anode am Voltameter den Widerstand so regulirt, dass das Galvanometer im compensirten Zweige immer auf Null zeigt. Dann ist die electromotorische Kraft der Säule *e* gleich dem Produkte aus dem Widerstande *R* und der Stromstärke im Zweige des Voltameters.

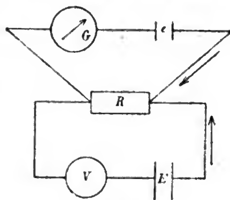


Fig. 3.

Bei meinen Versuchen liess ich das Voltameter unverändert und änderte den Widerstand durch Verschieben des

1) Carhart, Sill. Journ. 2. p. 374. 1884.

Quecksilberschlittens eines eingeschalteten Poggendorff'-schen Rheochords. Die Form der Elemente war die von Carhart angegebene: eine U-förmige Röhre, welche zu der Kohlrausch'schen Widerstandsmessung von Electrolyten gebraucht wird, ist in ihrem unteren Theile mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt; darauf ist in dem einen Schenkel concentrirte Kupfervitriollösung und im anderen Zinkvitriollösung von der betreffenden Concentration so gegossen, dass eine scharfe Grenze zwischen den drei Flüssigkeiten besteht.

Unmittelbar vor und nach jeder Messung wurde dasselbe Element mittelst des Electrometers mit einem Beetz'schen Trockenelement verglichen. Die electromotorische Kraft des letzteren war in Volts von Hrn. Prof. v. Beetz selbst bestimmt worden im Vergleich mit anderen gleichartigen Trockenelementen, welche ihrerseits auf doppelte Weise von ihm gemessen worden waren: 1. absolut, nach der Ohm'-schen Methode, und 2. durch electrometrischen Vergleich mit einem Latimer Clark Normalelement mit Zugrundelegung der Lord Rayleigh'schen Zahl; beide Messungsarten hatten dasselbe ergeben. Vor Beginn der Versuche überzeugte ich mich, dass das Trockenelement, dessen ich mich bedienen wollte, keinerlei Veränderungen erlitten hatte. Die Widerstände R wurden mit einem Normaletalon von Siemens und Halske verglichen. Die Stromstärke im Voltameterzweige betrug durchschnittlich 0,13 Ampére.

In Folgenden theile ich die wenigen von mir ausgeführten Messungen mit.

Proc.-Gehalt v. $ZnSO_4$		Electromotorische Kraft in Volts: Electrometer vorher	Electrometer nachher	Compensation	Werthe von Carhart
10		—	—	—	1,118
13	(I)	1,0964	1,0966	1,1097	—
15		—	—	—	1,115
25	(II)	1,0950	1,0911	1,1342	1,111
	(III)	1,0912	1,1117	1,1063	
	(IV)	1,0967	1,1111	1,1259	
	(V)	1,0901	1,1172	1,1240	
58	(VI)	1,0732	1,0739	1,0683	—
	(VII)	1,0730	1,0752	1,0887	

Als richtig sind die mit dem Electrometer vor der Compensation erhaltenen Werthe anzusehen; sie stimmen nicht

gut mit den nach der Compensationsmethode erhaltenen Werthen überein, diese sind meistens grösser.

Schon durch den Verlauf des Versuches sieht man, dass der Werth für die electromotorische Kraft zu gross werden muss; denn um die Galvanometernadel auf dem Nullpunkte zu erhalten, muss man beständig den Widerstand im Voltameterzweige vergrössern, d. h. zwischen jeder Correction wird der Strom in diesem Zweige zu stark, und es wird zu viel Silber niedergeschlagen. Der Grund hiervon kann sowohl die Aenderung der electromotorischen Kraft der compensirenden Säule, als auch die Erwärmung des Widerstandes *R* sein. Es wurde versucht, die compensirende Säule vor der Messung eine Zeit lang geschlossen zu halten; dies geschah bei den Versuchen IV und V, die Resultate wurden aber dadurch nicht besser.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass man nach hergestelltem Stromschluss eine gewisse Zeit braucht, um den Widerstand im Voltameterzweige so zu reguliren, dass der Strom im compensirten Zweige verschwindet. Dadurch wird nicht blos das zu messende Element infolge der etwa auftretenden Polarisation geändert, sondern es wird auch dadurch der aus dem niedergeschlagenen Silber berechnete Werth für die Stromstärke mehr oder weniger falsch. Schliesslich kann die Erwärmung des Rheostatendrahtes *R*, welche bei einem zehn Minuten dauernden Strom von Einfluss auf das Resultat sein kann, nicht hinlänglich genau bestimmt werden.

Infolge davon glaube ich, dass die ursprüngliche Poggendorff'sche Methode mit dem Galvanometer dieser hier untersuchten vorzuziehen ist, da man bei derselben die Stromstärke am Galvanometer nur in dem Momente misst, wenn der Strom im compensirten Zweige verschwunden ist.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung meines kürzlich verstorbenen, hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. W. v. Beetz, unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle seiner freundlichen vielfachen Unterstützung durch Rath und That während der ganzen Dauer derselben mit grösster Dankbarkeit zu gedenken.

X. *Bemerkung zu zwei Aufsätzen von Hertz und Aulinger über einen Gegenstand der Electrodynamik*[1]; *von H. Lorberg in Strassburg.*

§ 1. In einem vor einiger Zeit veröffentlichten Aufsatze hat Hertz[2]) den Nachweis zu liefern versucht, dass die bekannten in einem Magnetfelde wirksamen ponderomotorischen und electromotorischen Kräfte durch eine unendliche Reihe neuer Kräfte zu ergänzen seien. Die Betrachtung, von welcher er dabei ausgeht, ist im wesentlichen folgende.

Es seien u, v, w die Componenten im Magnetfelde vorhandener geschlossener electrischer Ströme;

$$(1) \qquad U_1 = \int \frac{u'}{r} d\tau', \qquad V_1 = \int \frac{v'}{r} d\tau', \qquad W_1 = \int \frac{w'}{r} d\tau'$$

die Componenten ihres Vectorpotentials. In jedem Punkt des Magnetfeldes wirkt dann eine Kraft auf einen Magnetpol 1 („Magnetkraft") mit den Componenten:

$$(2) \qquad X_1 = A\left(\frac{d V_1}{dz} - \frac{d W_1}{d y}\right) \text{ etc.,}$$

und aus der Form dieser Componenten folgt, dass dieselben die Differentialquotienten eines Potentials sind, nämlich des Potentials einer durch den Strom begrenzten magnetischen Doppelschicht; aus der Identität der Resultirenden der ponderomotorischen Kräfte auf einen unendlich kleinen electrischen Strom mit der Resultirenden der Kräfte auf ein magnetisches Molecül nach dem Ampère'schen Princip folgt dann weiter, dass auch die Componenten und Drehungsmomente der gesammten ponderomotorischen Kraft auf einen electrischen Strom ein Potential besitzen. Aus der Existenz eines solchen Potentials folgt aber nach dem Princip der Energie, dass eine Aenderung des Vectorpotentials in jedem Punkte des Magnetfeldes eine electromotorische Kraft mit den Componenten:

$$(3) \qquad E_x = -A^2 \frac{d U_1}{dt} \text{ etc.}$$

1) Hertz, Wied. Ann. **23.** p. 84. 1884 u. Aulinger, **27.** p. 119. 1886.

2) Hertz, Wied. Ann. **23.** p. 84. 1884.

hervorruft. Dieselbe electromotorische Kraft kann aber auch durch die Veränderung magnetischer Momente λ, μ, ν hervorgebracht werden, z. B. durch geschlossene lineare Magnetringe, in denen die Aenderungen $d\lambda/dt$, $d\mu/dt$, $d\nu/dt$ stattfinden, und welche Hertz „magnetische Ströme" nennt. Andererseits aber sind die Componenten der electromotorischen Kraft solcher Magnetströme, wenn wir:

$$(4) \qquad U_2 = -\int \frac{d\lambda'}{dt}\frac{d\tau'}{r} \text{ etc.}$$

setzen, bekanntlich gegeben durch:

$$(5) \qquad E_x = A\left(\frac{dV_2}{dz} - \frac{dW_2}{dy}\right) \text{ etc.,}$$

und da sie hiernach die Form (2) von Magnetkräften haben, so lassen sie sich analog als die Differentialquotienten des Potentials von durch die Magnetringe begrenzten electrischen Doppelschichten darstellen. Dasselbe muss also auch für die electromotorischen Kräfte (3) gelten, welche von veränderlichen electrischen Strömen herrühren. So weit enthält die Erörterung nur bekannte Sätze; wie man sieht, spielen in dieser Schlussweise die von Hertz eingeführten „Magnetströme" keine weitere Rolle, als dass sie auf den Gedanken führen, dass die electromotorischen Kräfte (3) sich in jedem Falle in die Form (5) müssen bringen lassen; das liegt aber ohne weiteres auf der Hand, da aus der Voraussetzung, dass nur geschlossene Ströme vorkommen, die Gleichung:

$$\frac{dU_1}{dx} + \frac{dV_1}{dy} + \frac{dW_1}{dz} = 0$$

folgt, und da drei ganz beliebige dieser Gleichung genügende Functionen U_1, V_1, W_1 sich in der Form (5) darstellen lassen. Wir können daher in den weiteren Schlüssen, wie es auch Hertz thut, diese „Magnetströme" und die Frage, ob sie wie electrische Ströme auch ponderomotorische Kräfte auf einander ausüben, ganz bei Seite lassen. Die weitere Schlussweise von Hertz ist nun kurz folgende:

„Die Magnetkräfte (2) auf einen electrischen Strom besitzen ein Potential; eine Aenderung dieses Potentials gibt

nach dem Princip der Energie electrische Kräfte von der Form (3) oder (5). Diese electrischen Kräfte (5) besitzen aber wieder ein Potential; eine Aenderung dieses Potentials muss also nach demselben Princip, nach welchem sich aus den Magnetkräften (2) die electrischen Kräfte (3) ergeben, eine Magnetkraft mit den Componenten:

$$X_2 = -A^2 \frac{dU_2}{dt} \text{ etc.} \tag{6}$$

hervorrufen, sodass also die ganze Magnetkraft in einem veränderlichen Magnetfelde $X = X_1 + X_2$ ist.“ Dieser Schluss nun scheint mir durchaus unzulässig. Nämlich daraus, dass die Resultirende der Kräfte auf eine magnetische Doppelschicht, also auch die Resultirende der ponderomotorischen Kräfte auf einen electrischen Strom ein Potential besitzt, folgt allerdings, dass auch die — im rein mathematischen Sinne genommene — Resultirende der Kräfte veränderlicher Ströme auf eine electrische Doppelschicht ein Potential besitzt; aber dieses Potential hat durchaus keine analoge Bedeutung, wie das magnetische Potential, es scheint mir im Gegentheil gar keine physikalische Bedeutung zu besitzen, weil jene electrischen Kräfte electromotorische, nicht ponderomotorische sind, also auch nicht wie an einem starren System wirkende Kräfte zu einer Resultirenden, d. h. einer ponderomotorischen Kraft, zusammengesetzt werden können. Die an einem linearen Stromkreise wirkenden electromotorischen Kräfte lassen sich allerdings, ungeachtet ihrer verschiedenen Richtung, zu einer Summe vereinigen; diese Summe hat aber nicht die Bedeutung einer ponderomotorischen, sondern wieder die einer electromotorischen Kraft, nämlich des Mittelwerthes, von welchem die inducirte Stromstärke abhängt. Aber was für einen physikalischen Sinn soll man mit dem Ausdruck „Resultirende der an einer electrischen Doppelfläche im Innern eines Leiters wirkenden Kräfte“ verbinden? Schon die zwei Kräfte an einem electrischen Molecül (das Wort im rein mathematischen Sinne, analog einem magnetischen Molecül, genommen), lassen sich nicht zu einer Summe vereinigen, falls es sich nicht um ein Diëlectrium handelt. Dass ein electrischer Strom oder ein Magnet

ponderomotorisch wirkt, lässt sich nicht aus blossen auf Magnetpole wirkenden Kräften erklären, sondern nur durch Zuhülfenahme der weiteren Hypothese, dass je zwei entgegengesetzte Pole fest miteinander verbunden sind, und dass deshalb die zwei magnetomotorischen Kräfte sich zu einer Resultirenden, einer ponderomotorischen Kraft zusammensetzen, mit einem Wort, dass ein Magnet wirklich aus magnetischen Polpaaren oder Molecülen besteht, und dass ein von einem electrischen Strom durchflossener Leiter als von ähnlicher Beschaffenheit angenommen werden kann; eine electrische Doppelschicht dagegen im Sinne von Hertz ist eine blosse mathematische Fiction, der nach unseren bisherigen Erfahrungen, welche uns im Innern eines Leiters nur electromotorische, keine ponderomotorischen Kräfte, nur unbeschränkt bewegliche electrische Pole, aber keine electrischen Molecüle kennen lehrt, nichts Reales entspricht. Dieser fundamentale Unterschied — nicht zwischen den electrischen und magnetischen Kräften an und für sich, sondern zwischen ihrer Beziehung zu dem ponderabeln Medium — lässt sich durch kein Princip der Identität electrischer und magnetischer Kräfte beseitigen; wenigstens würde man mit einer derartigen Hypothese den Boden der bisherigen Anschauungen und Erfahrungen, auf welchem Hertz sich zu bewegen behauptet, völlig verlassen. Damit fällt dann die ganze Analogie zwischen einer electrischen und einer magnetischen Doppelschicht, so weit sie hier in Betracht kommt; eine Bewegung einer solchen electrischen Doppelschicht absorbirt, da an ihr keine ponderomotorischen Kräfte wirken, keine mechanische Arbeit, es kann also daraus auch nicht nach dem Princip der Energie auf eine compensirende Arbeit neuer Kräfte geschlossen werden.

Selbstverständlich sollte durch die vorstehende Erörterung nur das Unzulängliche der Hertz'schen Schlussweise, nicht etwa die Unrichtigkeit der von ihm abgeleiteten Resultate nachgewiesen, oder das Fruchtbringende des von ihm eingeschlagenen Weges, aus der blossen formalen Uebereinstimmung physikalischer Gesetze Vermuthungsschlüsse über analoge Folgerungen zu ziehen, bestritten werden; indessen, so interessant auch das von ihm gefundene Resultat,

dass aus seinen Zusatzkräften sich eine Fortpflanzung des Vectorpotentials und seiner Aenderungen mit der Lichtgeschwindigkeit ergeben würde, unstreitig ist, so scheint mir doch aus den vorstehenden Erörterungen hervorzugehen, dass dieses Resultat vorläufig nur die Bedeutung einer rein mathematischen Speculation beanspruchen kann, ähnlich wie die zu dem gleichen Resultat führenden Versuche von Riemann, C. Neumann u. a.

§ 2. Obwohl, wie sich aus dem Vorstehenden ergibt, die Hertz'sche Schlussweise von der Frage nach der Existenz einer ponderomotorischen Kraft zwischen zwei veränderlichen Magnetströmen („verschwindenden Magnetringen") unabhängig ist, so würde doch umgekehrt aus der Richtigkeit dieser Schlussweise sich die Existenz einer solchen Kraft ergeben. Aulinger[1]) hat nun den Nachweis einer solchen Kraft auf folgendes Princip gründen zu können geglaubt:

„Ist in jedem Punkt eines Raumes die electrostatische und die magnetische Kraft bestimmt, oder (indem man die Magnetpole durch electrische Ströme ersetzt) die Kraft auf ruhende und auf mit constanter Geschwindigkeit bewegte Electricität, so sind in diesem Raum alle electrischen und magnetischen Kräfte bestimmt." Die electromotorischen Kräfte eines verschwindenden Magnetringes r sind nach § 1 die Differentialquotienten des Potentials einer durch den Ring begrenzten electrischen Doppelschicht d (bestehend aus zwei entgegengesetzt electrischen Flächen d_1, d_2). Ist nun in dem Raum noch eine zweite electrische Doppelschicht δ vorhanden, so ersetzt Aulinger die auf die einzelnen electrischen Pole von δ_1 und δ_2 wirkenden electrostatischen Kräfte durch ihre Resultirende, welcher er eine reale Existenz zuschreibt und „die von r auf δ ausgeübte Kraft" nennt. Ebenso gross ist die Resultirende der von δ auf d_1 und d_2 ausgeübten Kräfte; schreibt man dieser consequenter Weise ebenfalls eine reale Existenz zu und betrachtet sie als eine auf r ausgeübte Kraft, so folgt natürlich, dass auch ein an Stelle von δ gesetzter verschwindender Magnetring ϱ dieselbe (pondero-

1) Aulinger, Wied. Ann. 27. p. 119. 1886.

motorische) Kraft auf r ausübt. Wie man sieht, ist für diesen Schluss das oben erwähnte, von Aulinger aufgestellte Princip gar nicht nöthig; der Rest des Aulinger'schen Schlusses: „die von δ und ϱ in jedem Punkt ausgeübte electrostatische Kraft ist dieselbe, die Magnetkraft beidemal gleich Null, also ist auch die gesammte Kraft auf r in beiden Fällen dieselbe", ist vollkommen überflüssig. Der Angelpunkt des Schlusses liegt vielmehr in der von ihm, ebenso wie von Hertz, stillschweigend hinzugefügten Hypothese einer nicht blos mathematischen, sondern physikalischen Bedeutung jener Resultirenden; dass aber diese Hypothese in unseren gegenwärtigen Anschauungen und Erfahrungen keine ausreichende Begründung findet, habe ich in § 1 zu zeigen gesucht.

Beiläufig will ich noch bemerken, dass das Drehungsmoment, welches nach dem Weber'schen Grundgesetz eine gleichförmig electrostatisch geladene Kugel auf einen in ihrem Innern befindlichen, von einem veränderlichen Strom durchflossenen Leiter ausübt, und welches Aulinger nur unter der Voraussetzung berechnet, dass der Leiter ein Kreis ist, und dass sein Radius und seine Mittelpunktscoordinaten gegen den Kugelradius klein sind, sich mit Leichtigkeit allgemein und streng ableiten lässt. Es sei $d\sigma'$ das Flächenelement der Kugel, e' ihre constante Flächendichtigkeit, $e\,ds$ die positive Electricitätsmenge des Leiters auf dem Flächenelement ds, r die Entfernung der Punkte (x, y, z) und (x', y', z'). Dann ist die x-Componente der von e' auf e ausgeübten Kraft nach dem Weber'schen Grundgesetz:

$$X = ee'\,ds\,d\sigma'\,\frac{dr}{dx}\left[\frac{1}{r^2} + \frac{a^2}{16}\left(\frac{2}{r}\frac{d^2r}{dt^2} - \frac{1}{r^2}\left(\frac{dr}{dt}\right)^2\right)\right].$$

Ist nun v die Strömungsgeschwindigkeit der positiven Electricität, so ist:

$$\frac{dr}{dt} = v\frac{dr}{ds}, \qquad \frac{d^2r}{dt^2} = v^2\frac{d^2r}{ds^2} + \frac{dv}{dt}\frac{dr}{ds},$$

also die Summe der auf die positive und negative Electricität von ds ausgeübten Kräfte:

$$K_x = \frac{a^2}{4}e'\,d\sigma'\,e\,ds\,\frac{dv}{dt}\cdot\frac{1}{r}\frac{dr}{ds}\frac{dr}{dx},$$

oder da $2ev = i$ ist:

$$(1)\quad K_x = \frac{a^2}{8}\frac{di}{dt}e'd\sigma'ds\cdot\frac{1}{r}\frac{dr}{ds}\frac{dr}{dx} = \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}d\sigma'ds\left[\frac{1}{r}\frac{dx}{ds}-\frac{d}{ds}\left(\frac{dr}{dx}\right)\right].$$

Die Summe der von der ganzen Kugel auf den ganzen geschlossenen Leiter ausgeübten Kraftcomponenten ist also:

$$(2)\qquad X = \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}\int\frac{dx}{ds}ds\int\frac{d\sigma'}{r} = 0,$$

da im Innern der Kugel:

$$\int\frac{d\sigma'}{r} = \text{Const.}$$

ist. Das Drehungsmoment der Kräfte K um die x-Axe ist:

$$D_x = yK_z - zK_y = \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}d\sigma'ds\cdot\frac{1}{r}\frac{dr}{ds}\left(y\frac{dr}{dz}-z\frac{dr}{dy}\right)$$
$$= \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}d\sigma'ds\cdot\frac{1}{r}\frac{dr}{ds}\left(y'\frac{dr}{dz}-z'\frac{dr}{dy}\right),$$

oder mittelst derselben Umformung, wie in (1):

$$D_x = \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}d\sigma'ds\left[\frac{y'}{r}\frac{dz}{ds}-\frac{z'}{r}\frac{dy}{ds}-y'\frac{d}{ds}\left(\frac{dr}{dz}\right)+z'\frac{d}{ds}\left(\frac{dr}{dy}\right)\right].$$

Hiernach ist das Drehungsmoment der ganzen Kugel auf den ganzen Leiter:

$$\Delta_x = \frac{a^2}{8}e'\frac{di}{dt}\left[\int\frac{dz}{ds}ds\int\frac{y'}{r}d\sigma' - \int\frac{dy}{ds}ds\int\frac{z'}{r}d\sigma'\right].$$

Um die Integration über die Kugelfläche auszuführen, führen wir Kugelcoordinaten (R, ϑ, ψ) und (R', ϑ', ψ') mit dem Kugelmittelpunkt als Anfangspunkt ein; nach der gewöhnlichen Bezeichnung der Kugelfunctionen ist dann:

$$\frac{1}{r} = {}_n\sum\frac{R^n}{R'^{n+1}}P^n(\cos\gamma),$$

und wenn $R'h'$ irgend eine der Coordinaten (x', y', z'), Rh die entsprechende der Coordinaten (x, y, z) bezeichnet, nach der Fundamentaleigenschaft der Kugelfunctionen:

$$R'\int\frac{h'}{r}d\sigma' = R'\,{}_n\sum\frac{R^n}{R'^{n-1}}\int_0^{2\pi}d\psi'\int_0^{\pi}h'P^n(\cos\gamma)\sin\vartheta'd\vartheta' = \frac{4\pi}{3}R'Rh.$$

Dadurch wird:

$$(3)\quad \varDelta_x = \frac{\pi a^2}{6} e' \frac{di}{dt} R' \int \left(y \frac{dz}{ds} - z \frac{dy}{ds} \right) ds, \quad \text{analog } \varDelta_y \text{ und } \varDelta_z.$$

Nehmen wir mit Aulinger den Leiter als einen Kreis vom Radius ϱ an, legen die y-Axe senkrecht auf die Kreisebene, die xy-Ebene durch den Mittelpunkt des Kreises und setzen:

$$x = x_0 + \varrho \cos \varphi, \qquad y = y_0, \qquad z = \varrho \sin \varphi,$$

so wird:

$$\int \left(y \frac{dz}{ds} - z \frac{dy}{ds} \right) ds = \int \left(x \frac{dy}{ds} - y \frac{dx}{ds} \right) ds = 0,$$

$$\int \left(z \frac{dx}{ds} - x \frac{dz}{ds} \right) ds = -2 \pi \varrho^2,$$

also, wenn wir die ganze Ladung der Kugel mit E bezeichnen:

$$\varDelta_x = \varDelta_z = 0, \qquad \varDelta_y = -\frac{\pi}{12} a^2 E \frac{di}{dt} \frac{\varrho^2}{R'},$$

was mit der Formel von Aulinger übereinstimmt.

Strassburg, 6. März 1886.

XI. *Zur Theorie der Gleichgewichtsvertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln;* *von G. Kirchhoff.*

(Aus den Sitzungsber. d. k. Acad. d. Wissensch. zu Berlin vom 12. Nov. 1886, mitgetheilt vom Hrn. Verfasser).

Die Gleichgewichtsvertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln ist ein Problem, dessen Lösung von Poisson[1]) gegeben und später von anderen auf verschiedenen Wegen abgeleitet ist. Von hervorragendem Interesse bei demselben ist die Ermittelung der Electricitätsmengen, welche die Kugeln enthalten, und der Kraft, mit der sie anziehend oder abstossend aufeinander wirken, wenn die Potentialwerthe in ihnen gegeben sind.

Es seien a und b die Radien der beiden Kugeln, c der Abstand ihrer Mittelpunkte, g, h die Potentialwerthe in ihnen,

1) Poisson, Mém. de l'Institut de France, **12.** (1) p. 1; (2) p. 163. 1811.

E_1, E_2 die Electricitätsmengen, die sie enthalten, und F die Abstossungskraft, die sie aufeinander ausüben; dann ist:

$$E_1 = a_{11}\,g + a_{12}\,h; \qquad E_2 = a_{21}\,g + a_{22}\,h.$$

$$2F = g^2 \frac{\partial a_{11}}{\partial c} + 2gh \frac{\partial a_{12}}{\partial c} + h^2 \frac{\partial a_{22}}{\partial c}, \quad \text{wo} \quad a_{21} = a_{12}$$

und a_{11}, a_{12}, a_{22} Functionen von a, b, c sind, um deren Bestimmung es sich handelt.

Aus den Gleichungen, welche ich in meiner Abhandlung: „Ueber die Vertheilung der Electricität auf zwei leitenden Kugeln"[1]) abgeleitet habe, ergeben sich für a_{11}, a_{12}, a_{22} die folgenden Ausdrücke. Es sei q die positive Wurzel, welche kleiner als 1 ist, der Gleichung:

$$q^2 + \frac{1}{q^2} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab},$$

oder, was dasselbe ist, der Gleichung:

$$q + \frac{1}{q} = \sqrt{\frac{c^2 - (a-b)^2}{ab}} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{a + bq^2}{c}, \quad \eta = \frac{b + aq^2}{c},$$

wobei: $\xi\eta = q^2$, dann ist:

$$a_{11} = a\,(1 - \xi^2)\left\{\frac{1}{1-\xi^2} + \frac{q^2}{1-\xi^2 q^4} + \frac{q^4}{1-\xi^2 q^8} + \cdots\right\}$$

$$-a_{12} = \frac{ab}{c}(1-q^4)\left\{\frac{1}{1-q^4} + \frac{q^2}{1-q^8} + \frac{q^4}{1-q^{12}} + \cdots\right\}$$

$$a_{22} = b\,(1 - \eta^2)\left\{\frac{1}{1-\eta^2} + \frac{q^2}{1-\eta^2 q^4} + \frac{q^4}{1-\eta^2 q^8} + \cdots\right\}$$

Sir William Thomson[2]) hat für a_{11}, a_{12}, a_{22} Formeln aufgestellt, welche zur numerischen Rechnung vorzüglich geeignet sind, wenn der Abstand der Kugeln nicht zu klein gegen ihre Radien ist, und mit Hülfe derselben zum Gebrauch bei einem von ihm construirten Electrometer eine Tafel berechnet, aus der die Werthe von a_{11}, a_{12}, a_{22} und $\partial a_{11}/\partial c$, $\partial a_{12}/\partial c$, $\partial a_{22}/\partial c$ für den Fall $a = b = 1$ zu entnehmen sind, wenn c einen der Werthe 2,1, 2,2, 2,3 ..., 4 hat. Diese Formeln sind:

$$a_{11} = \frac{1}{P_1} + \frac{1}{P_2} + \frac{1}{P_3} + \cdots \qquad -a_{12} = \frac{1}{S_1} + \frac{1}{S_2} + \frac{1}{S_3} + \cdots$$

$$a_{22} = \frac{1}{Q_1} + \frac{1}{Q_2} + \frac{1}{Q_3} + \cdots$$

---

1) G. Kirchhoff, Crelle's Journ. **59**. p. 1861.

2) W. Thomson, Phil. Mag. (4) **5**. p. 287. 1853.

$$P_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} P_n - P_{n-1}, \qquad Q_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} Q_n - Q_{n-1},$$

$$S_{n+1} = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} S_n - S_{n-1},$$

und:

$$P_1 = \frac{1}{a} \qquad P_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} P_1 + \frac{1}{b}$$

$$Q_1 = \frac{1}{b} \qquad Q_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} Q_1 + \frac{1}{a}$$

$$S_1 = \frac{c}{ab} \qquad S_2 = \frac{c^2 - a^2 - b^2}{ab} S_1$$

Statt der drei letzten Gleichungen können auch die einfacheren:

$$P_0 = -\frac{1}{b}, \quad Q_0 = -\frac{1}{a}, \quad S_0 = 0$$

geschrieben werden, wenn man festsetzt, dass die für P_{n+1}, Q_{n+1}, S_{n+1} angegebenen Relationen auch für $n=1$ gelten sollen.

Hiernach kann man mit Leichtigkeit nacheinander die Glieder der für a_{11}, a_{12}, a_{22} nach Sir W. Thomson angesetzten Entwickelungen berechnen.

Es stimmen diese Glieder einzeln mit denen der vorher angegebenen Reihen überein. Um diese Behauptung in Bezug auf die für a_{11} aufgestellten Reihen einzusehen, bemerke man, dass die für P_n geltende Differenzengleichung durch Einführung der Grösse q wird:

$$P_{n+1} = \left(q^2 + \frac{1}{q_2}\right) P_n - P_{n-1},$$

und dass hiernach ist:

$$P_n = Aq^{2n} + B\frac{1}{q^{2n}},$$

wo A und B constante, d. h. von n unabhängige Grössen sind. Dieselben bestimmen sich, indem man einmal $n = 0$, dann $n = 1$ setzt. Das giebt:

$$A + B = -\frac{1}{b}; \qquad Aq^2 + B\frac{1}{q^2} = \frac{1}{a},$$

also:

$$A\left(q^2 - \frac{1}{q^2}\right) = \frac{1}{a} + \frac{1}{bq^2}; \quad B\left(\frac{1}{q^2} - q^2\right) = \frac{1}{a} + \frac{q^2}{b}.$$

Aus den Relationen:

$$\xi = \frac{a + bq^2}{c}, \quad \frac{1}{\xi} = \frac{a + \frac{b}{q^2}}{c}$$

folgt aber:
$$\frac{1}{b} = \frac{1}{a} \frac{\frac{\xi^2}{q^2} - q^2}{1 - \xi^2},$$

daher wird: $A = -\frac{1}{a} \frac{\xi^2}{(1 - \xi^2) q^2}$, $B = \frac{1}{a} \frac{q^2}{1 - \xi^2}$

und:
$$P_n = \frac{1}{a(1 - \xi^2)} \left(\frac{1}{q^{2(n-1)}} - \xi^2 q^{2(n-1)} \right),$$

oder:
$$\frac{1}{P_n} = a(1 - \xi^2) \frac{q^{2(n-1)}}{1 - \xi^2 q^{4(n-1)}}.$$

Das ist aber das n. Glied der zuerst für a_{11} angegebenen Reihenentwickelung. Ganz ähnliche Rechnungen lassen sich in Bezug auf a_{12} und a_{22} durchführen.

Diese Reihen convergiren um so schneller, je kleiner q, d. h. je grösser der Abstand der Kugeln im Verhältniss zu ihren Radien ist. Um ein Urtheil über diese Convergenz in einigen Fällen hervorzurufen, lasse ich die ersten Glieder der Entwickelung von a_{11} für gleiche Kugeln und einige Werthe der Entfernung folgen, die in der Tabelle von Sir W. Thomson vorkommen.

$a = b = 1$

c	2,1	2,5	4
$1/P_1$	1	1	1
$1/P_2$	0,2932	0,1904	0,0667
$1/P_3$	0,1386	0,0469	0,0048
$1/P_4$	0,0715	0,0117	0,0004
$1/P_5$	0,0377	0,0029.	

Man sieht hieraus, dass bei den kleineren der von Sir W. Thomson in seine Tafel aufgenommenen Entfernungen schon die Berücksichtigung einer bedeutenden Zahl von Gliedern nöthig ist, um eine mässige Genauigkeit zu erreichen. Es lassen sich die in Rede stehenden Reihen in andere verwandeln, deren Convergenz eine ungleich schnellere ist.

Diese Reihen sind, abgesehen von gewissen Factoren, alle von der Form:
$$\frac{1}{1-\alpha} + \frac{\beta}{1-\alpha\gamma} + \frac{\beta^2}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\beta^3}{1-\alpha\gamma^3} + \cdots,$$
wo α, β, γ echte Brüche bedeuten. Bezeichnet man diese Reihe mit R, so hat man auch:
$$R = \frac{1}{1-\alpha} + \beta + \beta^2 + \beta^3 + \cdots + \frac{\alpha\beta\gamma}{1-\alpha\gamma} + \frac{\alpha\beta^2\gamma^2}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\alpha\beta^3\gamma^3}{1-\alpha\gamma^3} + \cdots$$

oder, wenn man die ersten Glieder in eins zusammenfasst:

$$R = \frac{1-\alpha\beta}{(1-\alpha)(1-\beta)} + \alpha\beta\gamma R_1, \text{ wo } R_1 = \frac{1}{1-\alpha\gamma} + \frac{\beta\gamma}{1-\alpha\gamma^2} + \frac{\beta^2\gamma^2}{1-\alpha\gamma^3} + \cdots$$

Wie man sieht, entsteht R_1 aus R dadurch, dass man darin $\alpha\gamma$ für α und $\beta\gamma$ für β setzt. Nennt man R_2 die Reihe, in welche durch dieselben Substitutionen R_1 übergeht, u. s. f., so hat man daher:

$$R_1 = \frac{1-\alpha\beta\gamma^2}{(1-\alpha\gamma)(1-\beta\gamma)} + \alpha\beta\gamma^3 R_2, \quad R_2 = \frac{1-\alpha\beta\gamma^4}{(1-\alpha\gamma^2)(1-\beta\gamma^2)} + \alpha\beta\gamma^5 R_3.$$

. . . .

Multiplicirt man die Gleichungen, welche R, R_1, $R_2 \ldots$ durch R_1, R_2, $R_3 \ldots$ ausdrücken, mit 1, $\alpha\beta\gamma$, $\alpha^2\beta^2\gamma^4$, $\alpha^3\beta^3\gamma^9, \ldots$ und addirt sie, so erhält man[1]):

$$R = \frac{1-\alpha\beta}{(1-\alpha)(1-\beta)} + \alpha\beta\gamma \frac{1-\alpha\beta\gamma^2}{(1-\alpha\gamma)(1-\beta\gamma)} + \alpha^2\beta^2\gamma^4 \frac{1-\alpha\beta\gamma^4}{(1-\alpha\gamma^2)(1-\beta\gamma^2)} + \cdots$$

Das $n+1$. Glied dieser unendlichen Reihe ist:

$$\alpha^n\beta^n\gamma^{n^2} \frac{1-\alpha\beta\gamma^{2n}}{(1-\alpha\gamma^n)(1-\beta\gamma^n)}.$$

Die Coëfficienten a_{11}, a_{12}, a_{22} sind durch R ausgedrückt:

$$a_{11} = a\ (1-\xi^2)\, R\, (\alpha = \xi^2, \beta = q^2, \gamma = q^4);$$

$$-a_{11} = \frac{ab}{c}(1-q^4)\, R\, (\alpha = q^4, \beta = q^2, \gamma = q^4);$$

$$a_{22} = b\ (1-\eta^2)\, R\, (\alpha = \eta^2, \beta = q^2, \gamma = q^4).$$

Haben die Radien der beiden Kugeln, a und b, gleiche Grösse, so ist: $\xi = \eta = q, \quad q + \frac{1}{q} = \frac{c}{a}$;

und setzt man noch $a = 1$, so wird:

$$2q = c - \sqrt{c^2 - 4},$$

$$a_{11} = a_{22} = 1 + q^2 + q^8(1-q^2)\frac{1+q^6}{1-q^6} + q^{24}(1-q^2)\frac{1+q^{10}}{1-q^{10}} + \cdots$$

---

1) Ein besonders einfacher Fall der Gleichung, die man durch Gleichsetzung der für R ursprünglich angenommenen und der nun dafür gefundenen Reihe erhält, ist der, dass $\alpha = \beta = \gamma = x$ ist. Fügt man noch den Factor x hinzu, so wird sie:

$$\frac{x}{1-x} + \frac{x^2}{1-x^2} + \frac{x^3}{1-x^3} + \cdots + \frac{x^n}{1-x^n} + \cdots = x\frac{1+x}{1-x} + x^4\frac{1+x^2}{1-x^2} + \cdots + x^{n^2}\frac{1+x^n}{1-x^n} + \cdot$$

Diese Gleichung ist schon von Clausen in Crelle's Journ. **3.** p. 97 angegeben.

mit dem n. Gliede:

$$q^{4n.n-1}(1-q^2)\frac{1+q^{4n-2}}{1-q^{4n-2}}$$

und: $-a_{12}=\frac{1}{c}+q^3+q^{11}\frac{(1-q^2)(1-q^{14})}{(1-q^6)(1-q^8)}+q^{29}\frac{(1-q^2)\,(1-q^{22})}{(1-q^{10})(1-q^{12})}+\cdots$

mit dem n. Gliede:

$$q^{4n^2-2n-1}\frac{(1-q^2)\,(1-q^{8n-2})}{(1-q^{4n-2})\,(1-q^{4n})}.$$

Für denselben Fall, dass $a=b=1$, findet man hieraus weiter, indem man benutzt, dass:

$$\frac{\partial q}{\partial c}=-\frac{q^2}{1-q^2} \qquad \text{ist:}$$

$$-\tfrac{1}{2}\frac{\partial a_{11}}{\partial c}=\frac{q^3}{1-q^2}+q^9\frac{1+q^6}{1-q^6}\left(4-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{6q^6}{1-q^{12}}\right)$$

$$+q^{25}\frac{1+q^{10}}{1-q^{10}}\left(12-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{10q^{10}}{1-q^{20}}\right)+q^{49}\frac{1+q^{14}}{1-q^{14}}\left(24-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{14q^{14}}{1-q^{28}}\right)$$

. . . .

$$\tfrac{1}{2}\frac{\partial a_{12}}{\partial c}=\frac{1}{2c^2}+\tfrac{3}{2}\frac{q^4}{1-q^2}$$

$$+q^{12}\frac{1-q^{14}}{(1-q^6)(1-q^8)}\left(\tfrac{11}{2}-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{3q^6}{1-q^6}+\frac{4q^8}{1-q^8}-\frac{7q^{14}}{1-q^{14}}\right)$$

$$+q^{30}\frac{1-q^{22}}{(1-q^{10})(1-q^{12})}\left(\tfrac{29}{2}-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{5q^{10}}{1-q^{10}}+\frac{6q^{12}}{1-q^{12}}-\frac{11q^{22}}{1-q^{22}}\right)$$

$$+q^{56}\frac{1-q^{30}}{(1-q^{14})(1-q^{16})}\left(\tfrac{55}{2}-\frac{q^2}{1-q^2}+\frac{7q^{14}}{1-q^{14}}+\frac{8q^{16}}{1-q^{16}}-\frac{15q^{30}}{1-q^{30}}\right)$$

. . . .

Um die Convergenz dieser Reihen zu zeigen, habe ich ihre ersten Glieder für die oben gewählten Werthe von c berechnet.[1])

	$c=2{,}1$	$c=2{,}5$	$c=4$
	1,532 672	1,250 000	1,071 797
	0,051 021	0,003 024	0,000 025
	0,000 266		
$a_{11}=$	1,583 96	1,253 02*	1,071 82
	0,864 958	0,525 000	0,269 239
	0,018 512	0,000 374	
	0,000 054		

1) Von den hier berechneten Werthen der Reihen stimmen die mit einem Sternchen bezeichneten nicht ganz überein mit den entsprechenden der von Sir W. Thomson veröffentlichten Tafel. Statt derselben finden sich dort die Zahlen: 1,25324, 0,88175, 0,17432.

	$c = 2{,}1$	$c = 2{,}5$	$c = 4$
$-a_{12} =$	0,883 52*	0,525 37	0,269 24
	0,831 894	0,166 667	0,020 726
	0,301 853	0,007 577	0,000 028
	0,004 685		
	0,000 005		
$\frac{1}{2}\frac{\partial a_{11}}{\partial c} =$	1,138 44	0,174 24*	0,020 75
	1,024 108	0,205 000	0,039 580
	0,149 131	0,001 302	0,000 001
	0,001 153		
	0,000 001		
$\frac{1}{2}\frac{\partial a_{12}}{\partial c} =$	1,174 39	0,206 30	0,039 58.

Man ersieht hieraus unter anderem, dass bei einigermassen grossen Entfernungen der Kugeln die fraglichen Coëfficienten mit grosser Genauigkeit durch die Ausdrücke dargestellt sind:

$$a_{11} = 1 + q^2 \qquad -\tfrac{1}{2}\frac{\partial a_{11}}{\partial c} = \frac{q^3}{1-q^2}$$

$$-a_{12} = \frac{1}{c} + q^3 \qquad \tfrac{1}{2}\frac{\partial a_{12}}{\partial c} = \frac{1}{2c^2} + \tfrac{3}{2}\frac{q^4}{1-q^2}$$

XII. *Zur Abwehr gegen Herrn Diro Kitao; von Arthur König.*

Vor kurzem hat in den Abhandlungen der Universität zu Tōkyō in Japan Hr. Diro Kitao eine grössere Monographie über das Helmholtz'sche Leukoskop veröffentlicht.[1]) Auf den wissenschaftlichen Gehalt dieser Schrift werde ich erst einzugehen haben, wenn die Berichterstattung über eigene physiologisch-optische Versuche mich zu einer Besprechung der von Hrn. Kitao aufgestellten Behauptungen nöthigt; aber bereits jetzt darf und will ich es nicht unterlassen, auf

1) Abhandlungen des Tôkiô Daigaku (Universität zu Tôkiô) Nr. 12. Leukoskop, seine Anwendung und seine Theorie von Dr. Phil. Diro Kitao, Koshi (Docent) für Physik an der wissenschaftlichen Facultät. Herausgegeben vom Tôkiô Daigaku. Tôkiô 2545 (1885 A. D.).

Hrn. Kitao's Beiträge „zur Geschichte des Leukoskopes" zu antworten.

In diesen Annalen habe ich vor ungefähr $3^1/_2$ Jahren in einer Beschreibung[1]) des Leukoskopes Hrn. v. Helmholtz als den Autor des Apparates genannt. Hr. Kitao sieht sich nun veranlasst, dieses als ein „befremdendes Streben" zu bezeichnen, von sich selbst aber auszusagen, dass er „durch die Verfolgung einer von Hrn. v. Helmholtz herrührenden Idee zu diesem neuen optischen Apparate hingeführt worden sei, den er (Kitao) dann mit dem Namen Leukoskop belegt habe". Da das, was in einem physikalischen Institute zwischen Lehrer und Schülern vorgeht, nicht vor die Oeffentlichkeit gehört, so beziehe ich mich nur auf das, was gedruckt vorliegt. Ich glaube, meine Darstellung wird schon vollständig gerechtfertigt erscheinen durch die Thatsache, dass Hr. Kitao im Jahre 1878, als er seiner eigenen Aussage zufolge bereits zwei Jahre mit dem Leukoskop gearbeitet hatte, in seiner der Göttinger philosophischen Facultät vorgelegten und später publicirten Dissertation[2]) eine falsche Beschreibung des Instrumentes gegeben hat, indem er die Blendung, welche zwischen den beiden Doppelspathen liegen muss, hinter dieselben verlegt. Hieraus ist ersichtlich, dass ihm auch damals noch die Bedeutung dieser Anordnung entgangen war.

Phys. Inst. d. Univ. Berlin, Januar 1886.

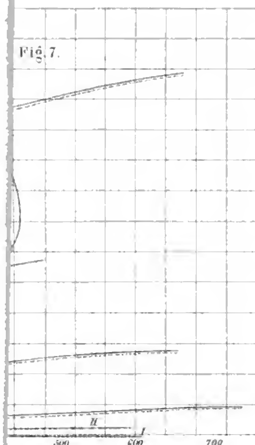
1) A. König, Wied. Ann. **17.** p. 990. 1882.

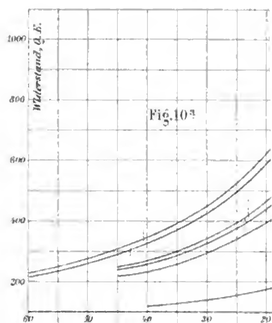
2) Diro Kitao, Zur Farbenlehre. Inaugural-Dissertation. Berlin 1878.

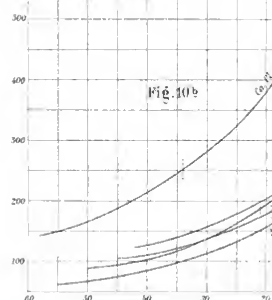
Berichtigung.

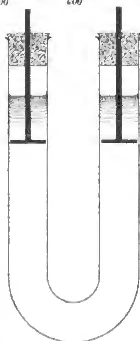
Bd. XXVI. (Himstedt) p. 575 Z. 5 v. u. 105,98 cm statt 105,98 mm.

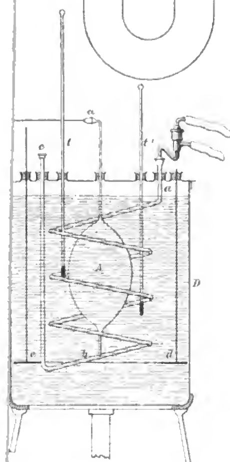
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

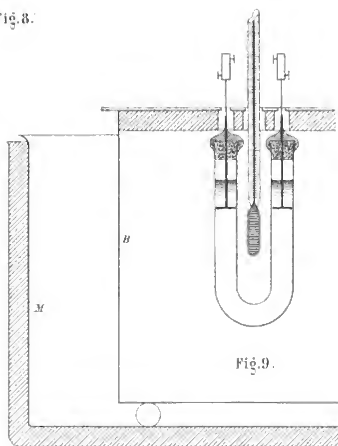

Fig. 7.
II
I
500
600
700


Widerstand, Q. E.
1000
800
600
400
200
Fig. 10a
60
50
40
30
20


300
400
300
200
100
Fig. 10b
60
50
40
30
20


Fig. 8.


A
D


B
M
Fig. 9.


Princeton University Library
32101 043991916

